

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL RIBEIRO FERREIRA

**OBTENÇÃO DE EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE (*Ilex paraguariensis*)
CLARIFICADO POR ULTRAFILTRAÇÃO**

CURITIBA
2014

RAFAEL RIBEIRO FERREIRA

**OBTENÇÃO DE EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE (*Ilex paraguariensis*)
CLARIFICADO POR ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Rosemary Hoffmann Ribani

CURITIBA
2014

Ferreira, Rafael Ribeiro

Obtenção de extrato aquoso de erva mate (*illex paraguariensis*)
clarificado por ultrafiltração / Rafael Ribeiro Ferreira. – Curitiba, 2014.
105 f. : il.; tabs., grafs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos.

Orientadora: Rosemary Hoffman Ribani

Bibliografia: p. 91-105

1. Fenóis. 2. Compostos bioativos. 3. Erva-mate. I. Ribani,
Rosemary Hoffman. II. Título.

CDD 663.96

Dedico esse trabalho à minha família, que sempre esteve presente em minha vida, me orientando e acolhendo quando necessário.

AGRADECIMENTOS

A Deus que guia meus passos, me dando força para sempre seguir em frente.

Aos meu pais, Florencio Costa Ferreira (*in memoriam*) e Neilza Ribeiro Ferreira, pela educação, apoio e dedicação. Muito obrigado pelo carinho e ensinamentos, sempre me orientando a superar os obstáculos da vida.

À minha irmã Raquel por sempre ter acreditado em mim e por ser um exemplo a ser seguido.

À Prof^a Dr^a Rosemary Hoffmann Ribani, que confiou e acreditou em mim, pela orientação, dedicação e paciência com que conduziu o processo de orientação.

À Prof^a Dr^a Agnes de Paula Scheer, por ceder a estrutura do Emultec para a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Vitor Renan da Silva, pelo auxílio com a unidade ultrafiltração e pelas dicas e sugestões.

À Prof^a Dr^a Michele Rigon Spier, por participar da banca e pelas sugestões de correção.

Aos meus amigos do PPGEAL, Gerson, Lizandra, Leomara, Luana, Paloma, Fabiane Hamerski, Adriano, Daniela, Manoela, Cíntia, Thiago Takashina, Danielle, Marcelo, Fernanda e Aline pela amizade e momentos de alegria.

À família Cherbiski, por todo carinho dedicado durante todos esses anos.

À minha amada namorada Caroline Goltz, pela paciência, carinho e dedicação durante essa jornada.

Às técnicas, Sheila, Andrea e Patrícia pelo auxílio e pelas boas conversas.

Ao técnico Marcelo Zadorecki pela disponibilidade.

Ao secretário do PPGEAL, Paulo Roberto Krainski, por todo o apoio e auxílio ao projeto executado, assim como por ser exemplo de competência.

Aos colegas do Emultec, Thiago Weschenfelder, Jéssica e Marcelle, por tornar meu trabalho mais agradável.

À empresa Baldo por ceder as amostras de erva mate.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) pela oportunidade de realização da pesquisa. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), a Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio e suporte financeiro.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desta pesquisa. Muito obrigado!

“Tudo vale a pena se a alma não é pequena”.
Fernando Pessoa

RESUMO

A erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) é uma planta típica de regiões subtropicais da América do Sul, amplamente utilizada no Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina. O mate é uma bebida consumida em alguns países da América do Sul, que possui altos teores de compostos bioativos como compostos fenólicos, metilxantinas e saponinas, bem como apresenta elevada atividade antioxidante. O processamento de bebidas com uso da tecnologia de membranas visando aumentar sua limpidez apresenta elevado potencial e eficiência. No presente trabalho foram obtidas infusões de erva mate por meio de extrações aquosas, onde avaliou-se o efeito do tempo e da temperatura. A extração com maior rendimento de compostos fenólicos totais foi clarificada utilizando membrana polimérica de polietersulfona com retenção nominal de 50 kDa, avaliando-se o efeito das variações da pressão transmembrana e da frequência de agitação mecânica no fluxo final de permeado, nas resistências e na perda de compostos fenólicos. A cinética da extração de compostos fenólicos apresentou estabilização por volta dos 35 minutos. Na otimização da extração de compostos fenólicos do extrato aquoso de folhas de erva mate foi verificado que uma possível condição ótima de trabalho ocorre no binômio tempo/temperatura de 11,95 minutos e 92°C. A segunda etapa consecutiva de extração de compostos fenólicos não se mostrou viável, apresentando uma taxa de recuperação de 18,90% em relação à primeira extração. O produto clarificado obtido pela ultrafiltração apresentou elevada limpidez e cor amarelo ouro, com elevada transmissão de compostos fenólicos. O fluxo de permeado final apresentou valores entre 3,99 e 10,20 kg/h.m², sendo maior para pressões mais elevadas, enquanto que a agitação no tanque de alimentação não apresentou efeitos significativos. O efeito resistivo preponderante foi a resistência devido à camada polarizada, com uma contribuição média de 44,7% em relação à resistência total, seguida da resistência devido a membrana que contribui em média com 36,7%. A resistência devido ao *fouling* apresentou uma moderada participação na resistência sofrida pelo fluxo de permeado, com participação de apenas 18,5% da resistência total, em média. O modelo de renovação de superfície se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando R² em torno de 86,56%.

Palavras-chave: compostos fenólicos, processos de separação por membranas, infusões.

ABSTRACT

Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) is a typical plant of subtropical regions of South America, it is widely used in Brazil, Paraguay, Uruguay and Argentina. Mate is a beverage consumed in some countries of South America, which has high content of bioactive compounds such as phenolics, saponins and methylxanthines, thus presenting high antioxidant activity. The beverage processing with the use of membrane technology seeking enhance clarity, presents high potential and efficiency. In the present work yerba mate infusions were obtained by aqueous extraction, which it was assessed the effect of time and temperature. The extract with highest extraction yield of total phenolic compounds was clarified using polyethersulfone polymer membrane with nominal retention of 50 kDa, evaluating the effect of changes in transmembrane pressure and frequency of mechanical agitation at the end flow, resistance and loss of phenolic compounds. The extraction kinetics of phenolic compounds reached stabilization in time 35 minutes. The extraction optimization of phenolic compounds from the aqueous extract of yerba mate leaves presented a optimum condition at the binomial time/temperature of 11.95 minutes and 92°C. The second consecutive stage extraction of phenolic compounds was not viable with a recovery rate of 18.90% compared with the first extraction. The clarified product obtained by ultrafiltration showed high clarity and color of goldenrod with high transmission of phenolic compounds. The final flux showed values between 3.99 and 10.20 kg/h.m², it was verified the increase in flux when higher pressure was applied, while the stirring showed no significant effects. The predominantly resistive effect was attributed to polarized layer, with average of 44.7% contribution to the total resistance followed by the membrane resistance that contributed 36.7% of the total resistance. The resistance due to the fouling showed low participation in the total resistance, only 18.5%. The surface renewal model showed good adjusted to the experimental data, the model presented R² around 86.56%.

Keywords: phenolic compounds, membrane separation processes, infusions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – PROCESSAMENTO DE VÁRIOS PRODUTOS DA ERVA MATE.....	24
FIGURA 2 - SELETIVIDADE DE MEMBRANAS DE ACORDO COM O TAMANHO DAS MOLÉCULAS.....	28
FIGURA 3 - ESQUEMAS DESCRITIVOS DAS FILTRAÇÕES TANGENCIAL E ESTÁTICA	29
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DESCRITIVO DAS ETAPAS DO ESTUDO	35
FIGURA 5 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO.....	37
FIGURA 6 - GRÁFICO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DA ERVA MATE A TEMPERATURA DE 80°C.....	54
FIGURA 7 - GRÁFICO DE PARETO PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA.....	58
FIGURA 8 - GRÁFICO DE CONTORNO PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA.....	60
FIGURA 9 – IMAGEM DAS DIFERENTES FRAÇÕES DO PROCESSAMENTO	62
FIGURA 10 - AGITAÇÃO MECÂNICA NO TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE	63
FIGURA 11 - CURVAS DE FLUXO PONTUAL DE PERMEADO (J_p) DOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO E AGITAÇÃO	68
FIGURA 12 - CURVAS DE FLUXO ACUMULADO DE PERMEADO (J_a) DOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO E AGITAÇÃO.....	69
FIGURA 13 - GRÁFICO DE PARETO PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO.....	72
FIGURA 14 - GRÁFICO DE CONTORNO PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO.....	73
FIGURA 15 - VALORES DE TRANSMISSÃO PARA COMPOSTOS FENÓLICOS ..	75

FIGURA 16 - GRÁFICO DE PARETO PARA A TRANSMISSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO.....	78
FIGURA 17 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO DE PERMEADO.....	80
FIGURA 18 - GRÁFICO DE PARETO PARA A RESISTÊNCIA TOTAL FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO	84
FIGURA 19 - GRÁFICO DE CONTORNO PARA A RESISTÊNCIA TOTAL FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO.....	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EXEMPLOS DE TRABALHOS REALIZADOS UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO NO PROCESSAMENTO DE EXTRATOS E CHÁS.....	32
TABELA 2 - NÍVEIS E FATORES DO PLANEJAMENTO 2 ² DA EXTRAÇÃO AQUOSA.....	41
TABELA 3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ² DA EXTRAÇÃO AQUOSA	41
TABELA 4 - NÍVEIS E FATORES DO PLANEJAMENTO 2 ² DA ULTRAFILTRAÇÃO	43
TABELA 5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ² DA ULTRAFILTRAÇÃO	43
TABELA 6 - EXEMPLOS DE CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	55
TABELA 7 - RESPOSTAS DA VARIÁVEL DEPENDENTE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO AQUOSA....	57
TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS – R ² =84,91%.....	57
TABELA 9 – EFEITO DA EXTRAÇÃO CONSECUTIVA NO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	61
TABELA 10 - RESULTADO DAS MEDIDAS DE pH DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS	64
TABELA 11 - RESULTADO DAS ANÁLISES DE TURBIDEZ DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS	65
TABELA 12 - VALORES DE FLUXO DE PERMEADO INICIAL, FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO E FLUXO FINAL ACUMULADO DE PERMEADO	67
TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO - R ² =94,48%	71
TABELA 14 - RESULTADO DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS	74
TABELA 15 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA A TRANSMISSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS - R ² =34,77%	77

TABELA 16 – VALORES DE RESISTÊNCIA OBTIDOS ATRAVÉS DO MODELO DE RESISTÊNCIAS EM SÉRIE	79
TABELA 17 – COMPOSIÇÃO DA RESISTÊNCIA TOTAL EM FUNÇÃO DE R_M , R_F E R_P	82
TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA A RESISTÊNCIA TOTAL - $R^2=60,54\%$	84
TABELA 19 – PARÂMETROS OBTIDOS (λ E R^2) PELO MODELO DE RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEPPA	Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos
CFT	Compostos Fenólicos Totais
EAG	Equivalente Ácido Gálico
ECG	Epicatequina Galato
EGCG	Epigallocatequina Galato
EMULTEC	Laboratório de Emulsões
GL	Graus de Liberdade
MF	Microfiltração
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OI	Osmose Inversa
PES	Polietersulfona
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPO	Polifenoloxidase
PSM	Processos de Separação por Membranas
QM	Quadrado Médio
rpm	Rotações por Minuto
SQ	Soma dos Quadrados
TF	Teaflavinas
UF	Ultrafiltração
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP	diferença de pressão
A_P	área de permeação
Ca^{+2}	íon cálcio
C_P	concentração do soluto no permeado
C_R	concentração de soluto no retentado
FC	fator de concentração
J	fluxo
J'_W	fluxo de água após remoção da camada polarizada reversível
J''_W	fluxo de água após eliminação da camada polarizada irreversível
J_a	fluxo acumulado de permeado
J_F	fluxo de permeado final
J_o	fluxo de permeado inicial
J_p	fluxo pontual de permeado
J	fluxo de permeado
J_W	fluxo de água
m_p	massa do permeado
P_P	pressão no permeado
P_R	pressão no retentado
P_T	pressão transmembrana
R	índice de retenção
R^2	coeficiente de determinação
R_F	resistência devido ao <i>fouling</i>
R_M	resistência da membrana
R_P	resistência devido à a polarização por concentração e à camada polarizada
$R_{p,ir}$	resistência resistência da camada polarizada semi-reversível
$R_{p,re}$	resistência da camada polarizada reversível
R_T	resistência total
SO_2	dióxido de enxofre
t	tempo

T_r	transmissão
V_A	volume da alimentação
V_R	volume do retentado
μ_P	viscosidade do permeado
μ_w	viscosidade da água
λ	taxa de declínio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 ERVA MATE (<i>Ilex paraguariensis</i> St. Hilaire).....	22
3.1.1 Processamento da Erva Mate	23
3.1.2 Compostos Bioativos Presentes na Erva Mate	25
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS	25
3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	27
3.3.1 Ultrafiltração	31
3.3.2 Fenômenos que Limitam o Fluxo de Permeado	32
3.3.3 Uso Industrial	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAL	36
4.1.1 Matéria Prima	36
4.1.2 Membrana	36
4.1.3 Equipamento	36
4.2 MÉTODOS	37
4.2.1 Caracterização da Amostra e dos Produtos Obtidos.....	37
4.2.1.1 pH.....	38
4.2.1.2 Turbidez	38
4.2.1.3 Teor de Fenólicos Totais	38
4.2.1.4 Viscosidade do Permeado e da Água	39
4.2.1.5 Massa Específica do Permeado.....	39
4.2.1.6 Massa Específica da Água	39
4.2.2 Cinética da Extração Aquosa de Compostos Fenólicos	39
4.2.3 Otimização da Extração de Compostos Fenólicos das Folhas de Erva Mate..	40
4.2.4 Avaliação da Extração Consecutiva.	42
4.2.5 Ultrafiltração com Membrana Polimérica.....	42
4.2.5.1 Preparo das Amostras.....	42
4.2.5.2 Procedimento de Ultrafiltração com Membrana Polimérica.....	43
4.2.5.3 Parâmetros de Controle e Eficiência	45
4.2.5.3.1 Fluxo de Permeado (J)	45
4.2.5.3.2 Pressão Transmembrana (P_T).....	46
4.2.5.3.3 Transmissão (T_r).....	46
4.2.5.3.4 Fator de Concentração (FC).....	47
4.2.5.4 Cálculo do Fluxo de Permeado	47
4.2.5.5 Determinação das Resistências	48
4.2.5.5.1 Modelo das Resistências em Série	48

4.2.5.5.2 Cálculo das Resistências	50
4.2.5.6 Modelagem dos Dados Experimentais do Fluxo de Permeado.....	51
4.2.5.6.1 Modelo de Renovação de Superfície	51
4.2.5.6.2 Ajuste do Modelo de Renovação de Superfície.	51
4.2.5.7 Procedimento de Limpeza.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	54
5.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	56
5.3 EFEITO DA EXTRAÇÃO CONSECUTIVA.	61
5.4 AVALIAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO POR ULTRAFILTRAÇÃO	62
5.4.1 Produtos Obtidos.....	62
5.4.2 Fluxo de Permeado	66
5.4.3 Retenção de Compostos Fenólicos.....	74
5.4.4 Determinação das Resistências	79
5.4.5 Ajuste do Modelo Matemático	86
5.4.5.1 Modelo de Renovação de Superfície	86
6 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

A erva mate é uma bebida consumida em alguns países sul-americanos: Brasil, Argentina, Paraguai, e Uruguai (MOSIMANN *et al.*, 2006), vem agradando ao público norte-americano, que está à procura de alimentos mais saudáveis e naturais (BURRIS *et al.*, 2012).

Na medicina popular é utilizada no tratamento de artrite, doenças hepáticas, reumatismo, dor de cabeça e obesidade (FILIP *et al.*, 2000).

Bebidas à base de erva mate são boas fontes de compostos bioativos como cafeína, compostos fenólicos e saponinas. Entre os compostos fenólicos, os ácidos fenólicos são os que se encontram em maior concentração (BASTOS *et al.*, 2007).

O consumo de erva mate data de algumas centenas de anos (BASTOS; TORRES, 2003), sendo que seu consumo se dá principalmente na forma de infusões de folhas verdes e secas (chimarrão e tererê) e na forma de chá mate com folhas torradas (BASTOS *et al.*, 2005).

No ano de 2010, o consumo per capita de bebidas prontas foi de 43,7 L por pessoa, entre essas bebidas encontra-se o chá pronto. No ano de 2010 o consumo de chá pronto teve um aumento de 11,2% (ABIR, 2011). Apesar do crescimento, o consumo ainda está abaixo quando comparados a países como a Inglaterra (REVISTA RURAL, 2006). Ainda em relação aos chás, De Godoy *et al.* (2011) aplicaram questionário na região de Curitiba – PR, onde constatou-se que o chá em sachê era o preferido pelos consumidores, seguido das bebidas prontas.

A maneira como os chás gelados são produzidos e oferecidos ao consumidor – adição de aditivos como agentes de estabilização - não atendem as demandas dos consumidores que procuram por alimentos mais saudáveis, ou seja, alimentos sem aditivos e de alto valor nutritivo (TODISCO; TALLARICO; GUPTA, 2002).

A tecnologia de separação por membranas é uma nova forma de processamento na indústria. Tais processos podem substituir outras tecnologias já estabelecidas como destilação, centrifugação e extração. Entre as suas vantagens destacam-se a separação altamente seletiva, a não necessidade de materiais auxiliares, operação realizada em temperatura ambiente, geralmente sem ocorrência

de mudança de fase e integração simples com processos já existentes (BOWEN; JENNER,1995).

Diante do contexto exposto acima, o objetivo do presente trabalho foi estudar a obtenção do extrato aquoso de erva mate clarificado por meio de membrana polimérica de ultrafiltração, além de investigar qual o efeito desse processo no teor de compostos fenólicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar, caracterizar e comparar diferentes condições operacionais da obtenção e da ultrafiltração do extrato aquoso de erva mate, bem como avaliar seus efeitos no conteúdo de compostos fenólicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar o conteúdo fenólico do extrato aquoso de erva mate.

Avaliar a cinética de extração aquosa de compostos fenólicos das folhas de erva mate.

Otimizar o processo de extração aquosa de erva mate por meio de delineamento experimental.

Investigar a eficiência de uma segunda extração aquosa nas folhas de erva mate.

Avaliar os efeitos da pressão transmembrana e da agitação mecânica no processo de ultrafiltração do extrato aquoso de erva mate.

Verificar a influência do processo de ultrafiltração no teor de compostos fenólicos.

Avaliar o fluxo de permeado e a retenção de compostos fenólicos na clarificação.

Modelar os dados obtidos a partir das curvas de fluxo de permeado durante a ultrafiltração do extrato aquoso de erva mate.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ERVA MATE (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire)

A erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) é uma planta típica de regiões subtropicais da América do Sul (BALZAN *et al.*, 2013), amplamente utilizada em países como Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina (MOSIMANN *et al.*, 2006).

Na América Latina é consumida com auxílio de uma “cabaça” seca e um aparato metálico denominado “bomba”. A erva seca é colocada dentro da “cabaça” e então é adicionada água quente, essa operação é repetida diversas vezes. Já na América do Norte, a erva é consumida sob a forma de sachês de chá ou utilizada na forma de concentrado como ingrediente na indústria alimentícia (HECK; DE MEJIA, 2007). Já de acordo com Filho (2011), são encontrados no mercado os seguintes produtos de erva mate: “o mate em saquinhos com doses individuais (*“tea bags”*); o mate concentrado na forma líquida; o mate solúvel; e embalagens contendo chá mate tostado pronto para o consumo, puro ou misturado com outros chás.”

O cultivo de erva mate apresenta vantagens em três diferentes aspectos (RODIGHERI; DOSSA; VIELCAHUAMAN, 2005):

- econômico: apresenta rendimento de mais de R\$ 175 milhões ao ano;
- social: geração de empregos e renda;
- ambiental: apresenta efeito positivo contra a erosão do solo, quando plantada em curvas de nível.

De acordo com FAOSTAT (2013), a produção de erva mate no ano de 2011 ficou dividida entre três países: Brasil, Argentina e Paraguai.

No Brasil, a erva mate pode ser encontrada nos seguintes estados: Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e São Paulo (OLIVEIRA; ROTTA, 1985).

No Paraná, entre os anos de 2007 e 2011, a produção anual, em toneladas, passou de 284.363 para 308.313 (SEAB/DERAL, 2013).

Algumas pesquisas relatam benefícios do consumo de erva mate à saúde. Kang *et al.* (2012), observaram ação anti-obesidade *in vivo* e efeitos sobre os níveis de glicose. Arçari *et al.* (2011) realizaram estudos com camundongos e verificaram o efeito anti-inflamatório, além de concluírem que promove a restauração da sinalização hepática à insulina. Conforti *et al.* (2012) relatam que o consumo de chá de erva mate oferece uma proteção em relação a massa óssea de mulheres na pós-menopausa. Pimentel *et al.* (2013) observaram a reversão dos efeitos pró-inflamatórios em ratos submetidos a dietas altamente calóricas. Lückemeyer *et al.* (2012) avaliaram a atividade anti-herpes de extratos de erva mate, sendo que todos os extratos apresentaram atividade anti-herpes em concentrações não citotóxicas. Gao *et al.* (2013) sugerem ao final de sua pesquisa realizada com ratos que a erva mate pode ser utilizada como terapia alternativa e complementar no tratamento de hiperlipidemia, entretanto, são necessários estudos mais profundos.

Na medicina popular, vem sendo utilizada nos tratamentos de artrite, enxaqueca, prisão de ventre, reumatismo, hemorroidas, obesidade, fadiga, retenção de líquido, hipertensão, e para o tratamento de enfermidades no fígado e estômago (BASTOS; TORRES, 2003).

3.1.1 Processamento da Erva Mate

No processamento da erva mate para consumo na forma de chimarrão, a erva mate passa por três estágios (ESMELINDRO *et al.*, 2002):

- Sapeco: os ramos com as folhas são submetidos à chama de um forno por um período em torno de 8 minutos, com intuito de retirar a umidade superficial e inativar as enzimas peroxidase e polifenoloxidase.
- Secagem: pode ser realizada por dois tipos de secadores, os de esteiras e os rotativos. A principal diferença reside no contato da matéria prima com a fumaça, no secador de esteira o contato é indireto e no secador rotativo é direto.
- Cancheamento: nessa etapa a erva seca é triturada, em seguida passa por peneiramento. Nesse ponto tem-se a erva cancheada. A erva então pode ser

utilizada como matéria prima para produção de chá, ou passar por um processo de moagem fina (soque) para ser utilizada como chimarrão.

Após os passos acima a erva mate é então enviada ao acondicionamento (MAZUR, 2012).

A ação do calor promove alterações nos compostos químicos das folhas e galhos, tais mudanças levam ao desenvolvimento do aroma e sabor do produto pronto (LEPREVOST, 1987).

Na FIGURA 1, encontra-se uma representação esquemática de uma possível cadeia de processamento da erva mate.

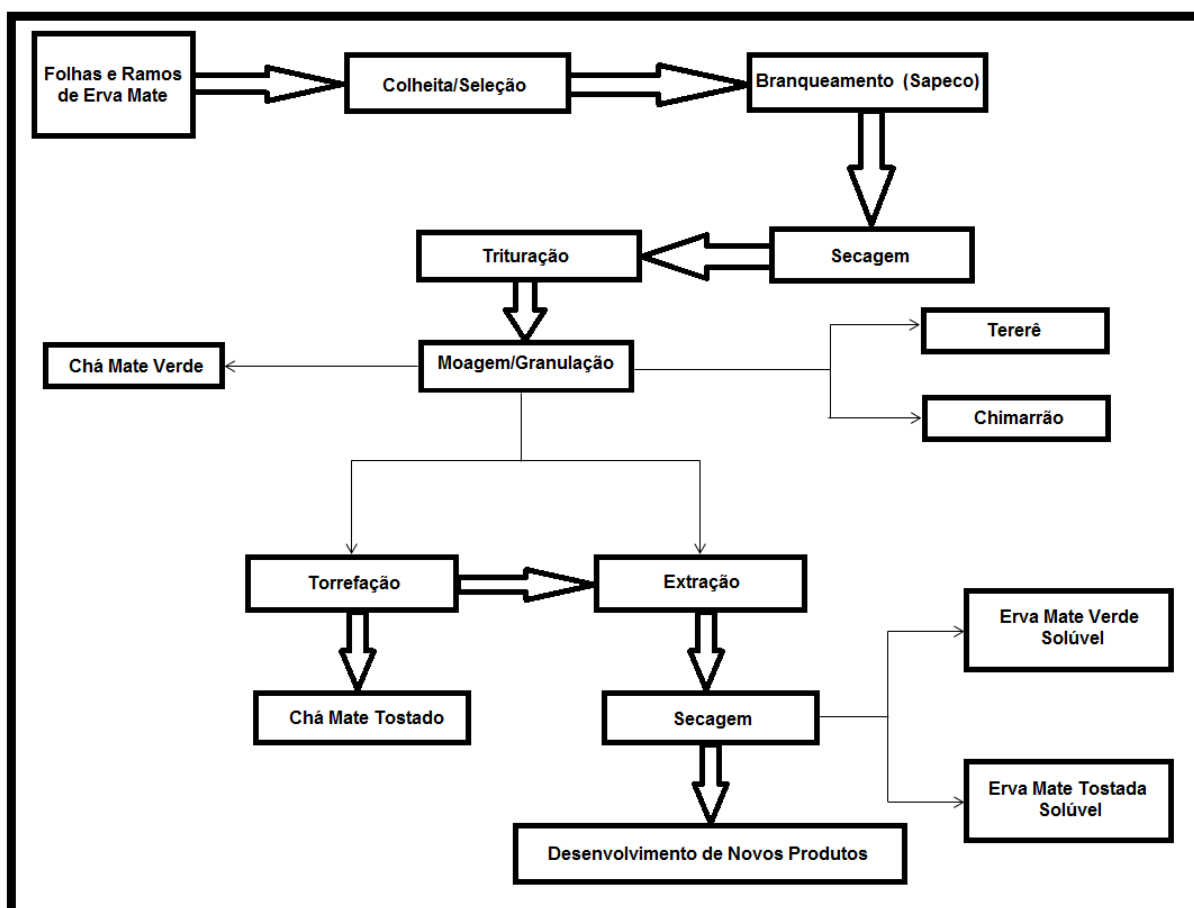


FIGURA 1 - PROCESSAMENTO DE VÁRIOS PRODUTOS DA ERVA MATE
FONTE: ADAPATADO DE BERTÉ (2011)

3.1.2 Compostos Bioativos Presentes na Erva Mate

Alguns estudos relataram ou determinaram compostos bioativos presentes na erva mate, dentre os quais pode citar-se: compostos fenólicos (BERTÉ *et al.*, 2011), (DE MEJÍA *et al.*, 2010), (BASTOS *et al.*, 2007), alcalóides (CLIFFORD; RAMIREZ-MARTINEZ, 1990), (SALDANA *et al.*, 1999) e saponinas (GOSMANN, *et al.*, 2012), (SCHENKEL *et al.*, 1997), (COELHO *et al.*, 2010), (GNOATTO; SCHENKEL; BASSANI, 2005).

Diversos estudos vêm sendo realizados com foco nos compostos bioativos da erva mate. De Souza *et al.* (2011) identificaram saponinas, xantinas, flavonoides e ácidos fenólicos em folhas de erva mate, utilizando a técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência. A biomassa residual, mas especificamente a casca da árvore, foi estudada como fonte de compostos bioativos por Pagliosa *et al.* (2010). Ao final do estudo de Pagliosa *et al.* (2010) a capacidade antioxidante e os teores de fenólicos totais foram superiores aos encontrados em folhas. Também foram encontrados valores consideráveis de metilxantinas.

3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

Compostos fenólicos são metabólitos secundários, amplamente encontrados em plantas (RISPAIL; MORRIS; WEBB, 2005) que apresentam elevado potencial antioxidante e são associados à prevenção de algumas doenças degenerativas associadas ao estresse oxidativo (SCALBERT *et al.*, 2005).

Na revisão de Robards *et al.* (1999), são definidos dois conceitos para compostos fenólicos. O primeiro, mais simples e menos abrangente, define compostos fenólicos como compostos que apresentam anel aromático com um ou mais substituintes hidroxilas. Essa definição também é citada por Vermeris e Nicholson (2006a). O segundo conceito definido por Robards *et al.* (1999), diz que os compostos fenólicos são substâncias derivadas da via do chiquimato e do metabolismo de fenilpropanóide.

Os compostos fenólicos são bastante frequentes em plantas, nesses sistemas naturais são frequentemente encontrados como ésteres ou em suas formas glicosídicas, ao invés de compostos livres (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006a). Entre os compostos fenólicos existentes em plantas pode-se citar: ácidos fenólicos, fenólicos simples, antocianinas, flavonoides e derivados do ácido cinâmico. Todos os compostos fenólicos têm em sua estrutura as características de sequestradores de radicais livres, entretanto, a atividade de sequestro de radicais livres varia bastante em função de suas características químicas (hidroxilação, polaridade, solubilidade, potencial de redução) e estabilidade do fenólico às etapas de processamento pelas quais o alimento foi submetido (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

De acordo com Vermerris e Nicholson (2006a), os compostos fenólicos podem ser divididos em classes, de acordo com sua estrutura química: fenólicos simples, aldeídos e ácidos fenólicos, acetofenonas e ácidos fenilacéticos, ácidos cinâmicos, curaminas, flavonoides, biflavonoides, benzofenonas, xantonas e estilbenos, benzoquinonas, antraquinonas e naftoquinonas, betacianinas, ligninas, lignanas, taninos e flobafenos.

Ribéreau-Gayonem (1968, citado por Soares, 2002), apresenta uma classificação diferente:

- pouco distribuídos na natureza: apresentam uma menor frequência na natureza. Como exemplos, citam-se a hidroquinona, fenóis simples e os derivados de ácido benzóico;
- polímeros: não são encontrados em sua forma livre e sim polimerizados, entre os exemplos, têm-se os taninos e as ligninas.
- largamente distribuídos na natureza: esse grupo é subdividido em outras duas classes: I) flavonoides e seus derivados e II) ácidos fenólicos e cumarinas.

Os compostos fenólicos apresentam aspectos funcionais, contribuindo assim para a saúde humana, além do mais, muitas das propriedades benéficas dos vegetais (como atividade antioxidante, prevenção de câncer, doenças cardiovasculares e patologias de caráter inflamatório) estão ligadas à presença de compostos fenólicos (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000).

A ação antioxidante de compostos fenólicos vem sendo bastante estudada, pois os radicais livres, gerados *in vivo* em seres humanos, causam danos não só em

lipídeos. Ainda em relação à atividade antioxidante dos fenólicos, é importante ressaltar que sua atuação depende da concentração dos mesmos, uma vez que em pequenas quantidades há uma ação como antioxidante, ao passo que em elevadas concentrações sua função pode vir a ser a de pró-oxidante, já que atuam em reações de iniciação (Robards *et al.*, 1999).

A biossíntese de compostos fenólicos nos vegetais pode ocorrer por meio de diferentes rotas metabólicas, entretanto, observam-se duas rotas fundamentais: a rota do ácido chiquímico e a rota do ácido malônico (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Os compostos fenólicos são facilmente extraídos de plantas com metanol ou metanol acidificado com HCl 0,01% (v/v). Apesar da simplicidade, alguns cuidados devem ser tomados durante a extração, como a realização sob proteção da luz e condições de frio. Entre as técnicas utilizadas na identificação e na caracterização de compostos fenólicos, destacam-se as instrumentais: cromatografia líquida e cromatografia gasosa (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006c).

3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) acontecem de acordo com a capacidade das membranas semipermeáveis em diferenciar moléculas pelo tamanho. Esse reconhecimento pelo tamanho é o principal mecanismo, sendo que a composição química e a estrutura das moléculas também contribuem para o processo, só que em intensidades menos pronunciadas. O mecanismo baseado no tamanho das moléculas acontece uma vez que a membrana funciona com uma barreira seletiva, enriquecendo a alimentação com certos componentes, e empobrecendo com outros (HELDMAN; LUND; 2007).

A situação ótima em um processo de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) ou osmose inversa (OI) é baseada no tripé: aumento de fluxo de permeado, manutenção das propriedades do fluido e menor ocorrência de *fouling* (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2011).

O uso de membranas em etapas de separação na indústria vem ganhando destaque, apesar de ser considerada uma modalidade nova de separação em relação aos processos tradicionais (GEANKOPLIS, 2003).

Nandi, Uppaluri e Purkait (2011) citam que para a escolha de membranas para processamento de suco, algumas características das membranas, de caráter estritamente técnico, também são de elevada importância, tais como: tamanho médio do poro, distribuição dos tamanhos de poro e porosidade.

Os processos envolvendo membranas são divididos em: difusão gasosa em poros sólidos, diálise, permeação gasosa em membrana, osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração e permeação em gel (GEANKOPLIS, 2003). A osmose inversa, a nanofiltração, a ultrafiltração e a microfiltração são processos regidos por gradiente de pressão (HELDMAN; LUND; 2007).

Cada um desses processos é seletivo para uma determinada faixa de tamanho molecular, conforme o descrito na FIGURA 2.

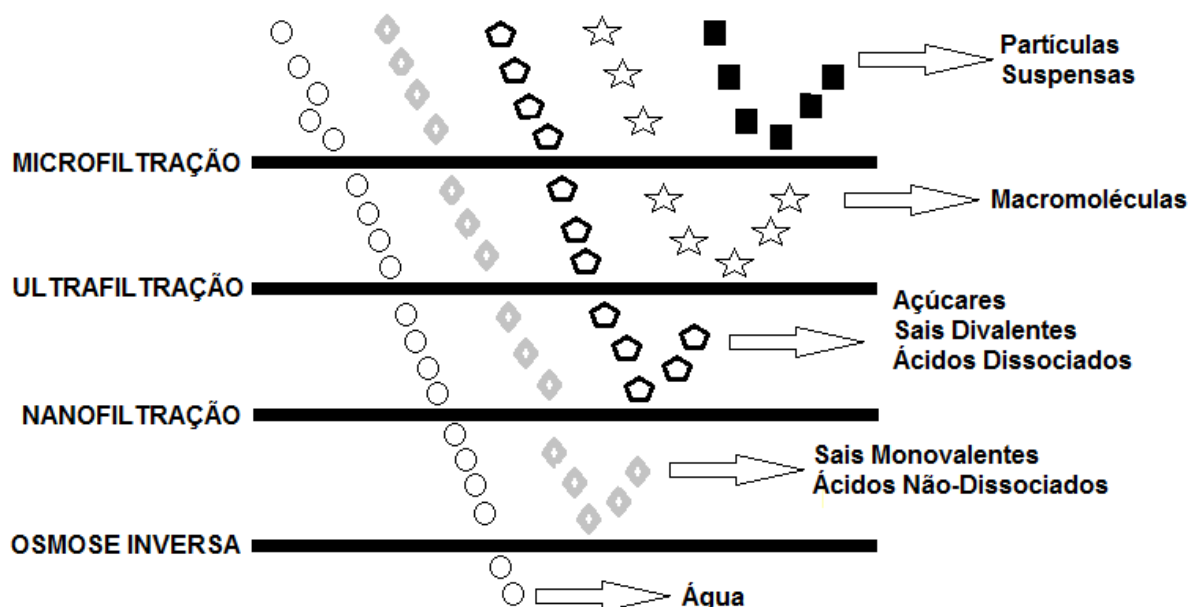


FIGURA 2 - SELETIVIDADE DE MEMBRANAS DE ACORDO COM O TAMANHO DAS MOLÉCULAS

FONTE: ADAPTADO DE CHERYAN (2007)

A osmose inversa pode ser utilizada para separar água dos demais solutos presentes na solução. Já a nanofiltração é capaz de separar moléculas que apresentam massa molar média entre 500 e 2000 Da, enquanto a ultrafiltração retém colóides e macromoléculas com massa molar maior que 5 kDa e na microfiltração ocorre o bloqueio de bactérias e material em suspensão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os PSM podem apresentar configurações diferentes, que são definidas pela forma com que o fluxo entra em contato com a membrana: filtração estática (convencional) e filtração tangencial (USHIKUBO, 2006). Esses diferentes arranjos estão descritos na FIGURA 3.

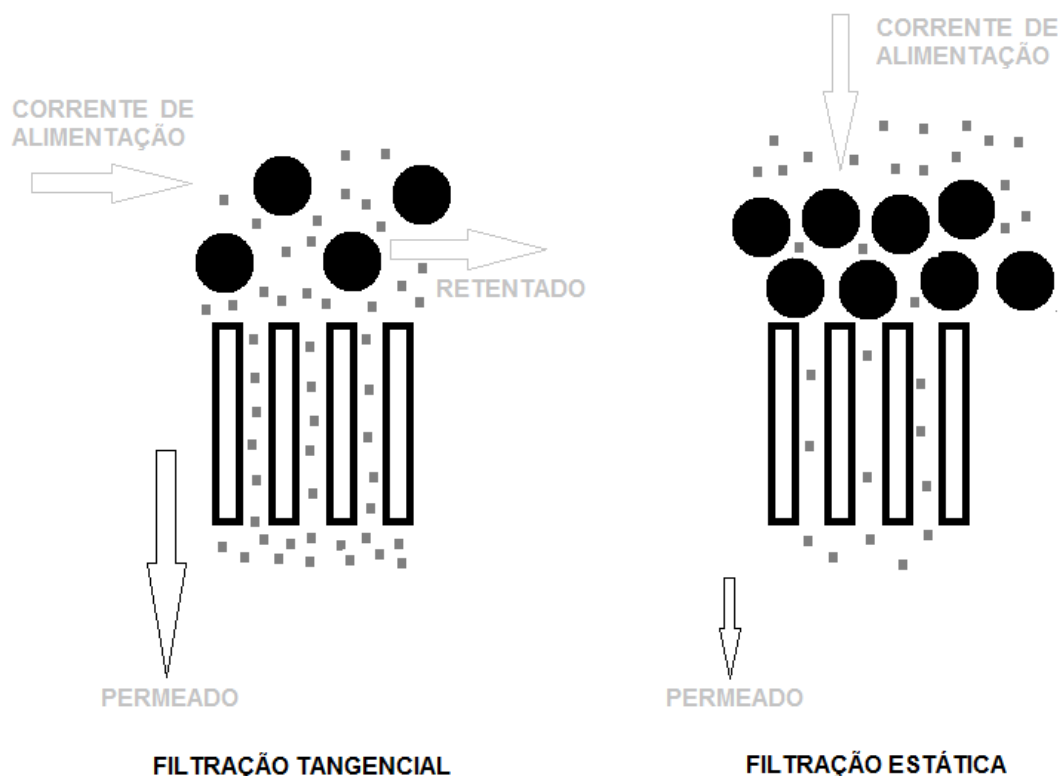


FIGURA 3 - ESQUEMAS DESCRITIVOS DAS FILTRAÇÕES TANGENCIAL E ESTÁTICA
 FONTE: ADAPATADO DE KASTER (2009)

Na filtração convencional (também conhecida como filtração frontal ou ainda “*dead end*”) o fluxo da solução passa através da membrana, fazendo que o soluto e/ou sólidos suspensos sejam retidos, formando uma torta na superfície da membrana. O processo ocorre em regime transiente, já que a concentração do soluto na superfície da membrana aumenta com o tempo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já no modelo conhecido como filtração tangencial, o fluxo da solução é paralelo à superfície da membrana e o fluxo do permeado tem um escoamento transversal à membrana. A grande vantagem da filtração tangencial é que o processo assume um fluxo de permeado praticamente constante, entretanto, menor

do que o fluxo permeado do solvente puro; que decorre do aumento da resistência à transferência de massa causado pelo acréscimo na concentração das moléculas mantidas nas proximidades da superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Conforme Nandi, Uppaluri e Purkait (2011), em relação à utilização de processos de separação por membrana (PSM) no processamento de sucos, observa-se que:

- I) Predomínio do uso de membranas poliméricas em relação às cerâmicas (que se deve ao alto custo das membranas cerâmicas);
- II) O diâmetro de poro não afeta a qualidade do permeado, mas sim o fluxo do permeado;
- III) Os parâmetros morfológicos que garantem um valor ótimo para o fluxo do permeado e minimizam as incrustações não foram estudados de maneira mais intensa;
- IV) Existe uma necessidade de se elucidar/estudar os modelos que permitem verificar a relação entre o fluxo do permeado e as características morfológicas (como por exemplo, diâmetro de poro e porosidade).

A similaridade com o produto original e a manutenção de componentes como vitaminas e açúcares nos produtos obtidos são pontos básicos para o estabelecimento dos processos de micro e ultrafiltração, assim como para sua aceitação junto aos consumidores (CARVALHO; CASTRO; SILVA, 2008).

Vários são os elementos que devem ser considerados na escolha de um PSM para uma determinada aplicação, como por exemplo, a natureza dos solutos, o nível de separação desejado e o volume tratado (JÖNSSON; TRÄGÅRDH, 1990).

Em relação à manutenção de nutrientes no permeado, o diâmetro dos poros da membrana, o “*cut off*”, a configuração e a pressão transmembrana aplicada podem alterar de maneira positiva ou negativa tal preservação (CARVALHO; CASTRO; SILVA, 2008).

O *cut off* ou retenção nominal é definido como sendo o valor da massa molar de espécies que apresentam uma rejeição de 95%, ou seja, pelo menos 95% das espécies com determinada massa molar são retidas pela membrana. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.3.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas que permite separar e purificar correntes líquidas que em sua composição apresentem macromoléculas. As membranas utilizadas no processo de UF apresentam tamanho de poro que varia entre 1 e 100 nm, por conta desses pequeno tamanho de poro é necessário o emprego de elevadas diferenças de pressão, que variam entre 2 e 10 bar (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Na ultrafiltração, o solvente e moléculas de baixa massa molecular percolam através da membrana (chamado de permeado) e moléculas maiores são retidas pela membrana, que posteriormente são recuperadas e ocasionam uma concentração da solução (GEANKOPLIS, 2003).

Entre as vantagens da ultrafiltração, pode-se citar: capacidade de fracionamento, baixo consumo de energia e a ampla faixa de temperatura de operação (JÖNSSON; TRÄGÅRDH, 1990).

A ultrafiltração é um processo utilizado em diversas situações, como por exemplo: separação de emulsões, concentração de partículas de látex, processamento de sangue e plasma, fracionamento e separação de proteínas, esterilização de vinho e clarificação de suco de frutas (GEANKOPLIS, 2003).

Em diversos casos a ultrafiltração se apresenta como a melhor alternativa em relação a outras técnicas de separação, sendo em alguns casos a única solução possível para a separação (JÖNSSON; TRÄGÅRDH, 1990).

Na literatura são encontrados diversos estudos com diversas aplicações do processo de ultrafiltração, como por exemplo: clarificação de suco de romã (BAGCI, 2014), enriquecimento do extrato alcoólico de casca de *Eucalyptus globulus* (PINTO *et al.*, 2014), remoção de cromo da água (ABBASI-GARRAVAND; MULLIGAN, 2014), fracionamento de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina a partir do soro do leite bovino (ARUNKUMAR; ETZEL, 2014), recuperação de proteína durante o isolamento de quitina a partir da cascas de camarão (BENHABILES *et al.*, 2013) e separação de polifenóis e proteínas do extrato de cascas de semente de linhaça (LOGINOV *et al.*, 2013).

O uso de ultrafiltração no tratamento de extratos e chás também é relatado na literatura, conforme TABELA 1.

TABELA 1 – EXEMPLOS DE TRABALHOS REALIZADOS UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO NO PROCESSAMENTO DE EXTRATOS E CHÁS

Produto	Membrana	Condições Operacionais	Referência
Chá preto	Membrana cerâmica Tubular (40 kDa)	$P_T=70, 120 \text{ e } 170 \text{ kPa}$ $T=50^\circ\text{C}$ $v=0,49 \text{ a } 3,2 \text{ m/s}$	Todisco, Tallarico e Gupta (2002)
Chá verde	Membranas de celulose (30, 50 e 100 kDa)	$P_T=0,18 \text{ MPa}$ Agitação magnética	Rao <i>et al.</i> (2011)
Chá preto	Membranas de polisulfona (500, 100, 50 e 25 kDa)	$T=26 \pm 2^\circ\text{C}$ Agitação de 800 rpm	Chandini, Rao e Subramanian (2013)
Chá preto	Membranas de fluorpolímero e celulose (30 kDa)	$T=50^\circ\text{C}$ $v=0,45 \text{ m/s}$ $P_T=1, 2 \text{ e } 4 \text{ bar}$	Evans e Bird (2006)
Extrato de Estévia	Membrana de filme fino (5 kDa) e membranas de polietersulfona (10, 30 e 100 kDa)	$T=30 \pm 2^\circ\text{C}$ $P_T=276, 414, 552 \text{ e } 690 \text{ kPa}$	Chhaya <i>et al.</i> (2012a)
Chá verde	Membranas (5, 10, 30 e 100 kDa)	Vazão=80, 100 e 120 L/h $P_T=276, 414 \text{ e } 690 \text{ kPa}$	Kumar, Thakur e De (2012)
Extrato de Estévia	Membrana de polietersulfona (30 kDa)	Vazão=60, 80, 100 e 120 L/h $P_T=276, 414, 552 \text{ e } 690 \text{ kPa}$	Chhaya <i>et al.</i> (2012b)
Chá preto	Membrana de fluorpolímero (30 kDa) e membranas de celulose (30 e 100 kDa)	$T=50 \text{ e } 36^\circ\text{C}$ $P_T=1 \text{ e } 3 \text{ bar}$ $v=0,44 \text{ m/s}$	Evans e Bird (2010)

FONTE: O autor (2014)

 P_T = Pressão transmembrana v = Velocidade

3.3.2 Fenômenos que Limitam o Fluxo de Permeado

Os fenômenos que limitam o fluxo de permeado em um PSM estão listados entre os principais fatores que dificultam a adoção da tecnologia de membranas nas indústrias, tais fenômenos são os seguintes: a polarização por concentração, a camada polarizada e o *fouling* (USHIKUBO, 2006).

A separação do sistema soluto-solvente gera uma retenção do soluto na superfície da membrana, uma vez que o solvente passa através da membrana e o soluto permanece na superfície. Tal retenção do soluto gera um aumento na concentração local, que é conhecida como polarização por concentração, dessa forma, um perfil de concentração é estabelecido pelas condições hidrodinâmicas. De

acordo com a Lei de Fick, um aumento da concentração na superfície da membrana acarretará em um movimento do soluto em direção ao seio da solução (BOWEN; JENNER, 1995).

A formação da camada polarizada ocorre quando a concentração de soluto na interface membrana/seio da solução aumenta em tal proporção que ocorre um depósito na superfície da membrana. Esta camada faz com que a resistência ao fluxo do permeado aumente, entretanto, como esta camada apresenta uma característica dinâmica, esse efeito pode ter seus efeitos minimizados por meio de mudanças na configuração do sistema, tais como aumento na velocidade tangencial, diminuição da pressão ou diminuição da concentração da solução de alimentação (USHIKUBO, 2006).

De acordo com Heldman e Lund (2007), o principal fator responsável pela dificuldade em estabelecer os PSM como processos convencionais na indústria de alimentos é o *fouling*. Este fenômeno contribui para uma drástica redução na performance do processo, apesar de sua importância, esse fenômeno é comumente confundido com outros processos de redução de fluxo (HELDMAN; LUND, 2007).

O *fouling* é um fenômeno irreversível, ocasionado pelo depósito de solutos provenientes da corrente de alimentação na superfície e/ou nos poros da membrana. Diferentemente da camada polarizada, o *fouling* só pode ter seu efeito revertido por meio de processos de limpeza específicos. Este fenômeno é regido pelas características da membrana e pelas interações soluto-soluto e soluto-membrana (USHIKUBO, 2006).

A formação do *fouling* é caracterizada por três situações: adsorção e adesão de componentes na superfície da membrana; polarização por concentração/formação da camada e bloqueio dos poros (MERIN; DAUFIN, 1990).

Uma das consequências do *fouling* é o custo elevado para sua remoção, através da limpeza da membrana, além do que, para tal limpeza são necessários agentes de limpeza que podem danificar a membrana (CHERYAN, 1986).

3.3.3 Uso Industrial

O uso de membranas vem se mostrando com boa alternativa no setor industrial, nas indústrias químicas e de alimentos as mesmas vêm apresentando resultados expressivos, apesar de algumas dificuldades técnicas como: incrustações das membranas, limpeza, queda no fluxo do permeado e custo elevado. Todavia, essas mesmas dificuldades não tornam inviáveis o uso de membranas, devido à procura de processos industriais com menor impacto econômico, mais seguro e produtos alimentícios com maior valor nutricional (PAES, 2011).

A microfiltração e a ultrafiltração atualmente têm sido utilizadas nos mais diversos segmentos da indústria, tais como, alimentícia, farmacêutica, biomédica, biotecnológica, de papel e química. De maneira geral são aplicadas em processos de concentração, recuperação, clarificação, tratamento de efluentes e operações de purificação (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

De acordo com Porter (1990) o processo de ultrafiltração apresenta diversas aplicações no processamento de alimentos: concentração de leite, recuperação das proteínas do soro, concentração de clara de ovo e de gelatina, clarificação e esterilização a frio de sucos de frutas e vinhos, assim como redução do teor alcoólico em cervejas.

O processo de clarificação de sucos, por exemplo, é realizado tradicionalmente por meio da adição de um agente clarificante seguida da decantação ou de filtração convencional. A ultrafiltração apresenta as vantagens de realizar a clarificação em uma única etapa e de dispensar a utilização de agentes clarificantes (SCOTT, 1998).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR, em seis etapas, conforme o fluxograma apresentado na FIGURA 4:

ETAPA 1: Cinética do processo de extração;

ETAPA 2: Otimização do processo de extração;

ETAPA 3: Avaliação da segunda extração;

ETAPA 4: Ultrafiltração;

ETAPA 5: Análises físico-químicas;

ETAPA 6: Aplicação de modelos matemáticos aos dados experimentais.

A FIGURA 4 apresenta o fluxograma das etapas realizadas.

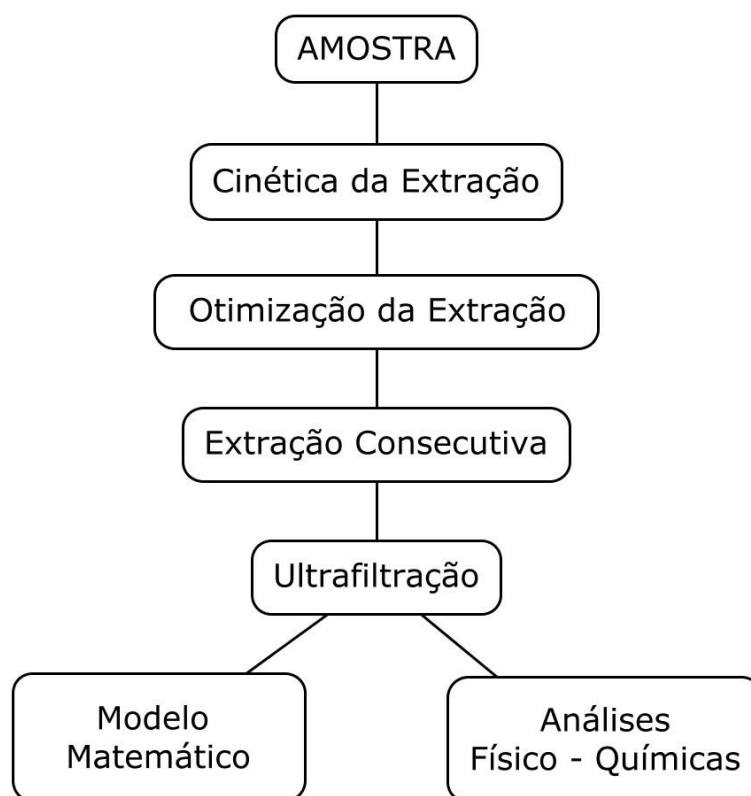


FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DESCRITIVO DAS ETAPAS DO ESTUDO
FONTE: O autor (2014)

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria Prima

Foram adquiridos 15 kg de erva mate seca não tostada, fornecida pela empresa Baldo[®] (Filial São Mateus do Sul - PR). As amostras foram homogeneizadas, embaladas a vácuo em embalagens individuais de 1 kg e armazenadas em local seco e ao abrigo da luz.

4.1.2 Membrana

No processo de ultrafiltração foi utilizada uma membrana produzida pela empresa PAM[®] membranas seletivas (Rio de Janeiro - RJ), que apresenta as seguintes características, segundo a própria fabricante:

- geometria cilíndrica do tipo fibra oca;
- confeccionada em polietersulfona (PES);
- diâmetro externo de 0,70 mm e retenção nominal (*cut off*) de 50 kDa.

4.1.3 Equipamento

O equipamento de filtração utilizado nos experimentos também foi produzido pela PAM[®] membranas seletivas, o equipamento é composto basicamente dos seguintes componentes: bomba centrífuga associada ao inversor de frequência para o controle de vazão da alimentação, manômetro, rotâmetro, tanque de alimentação, termômetro e válvulas de controle de pressão. A FIGURA 5 apresenta uma imagem do equipamento de ultrafiltração utilizado nos ensaios.

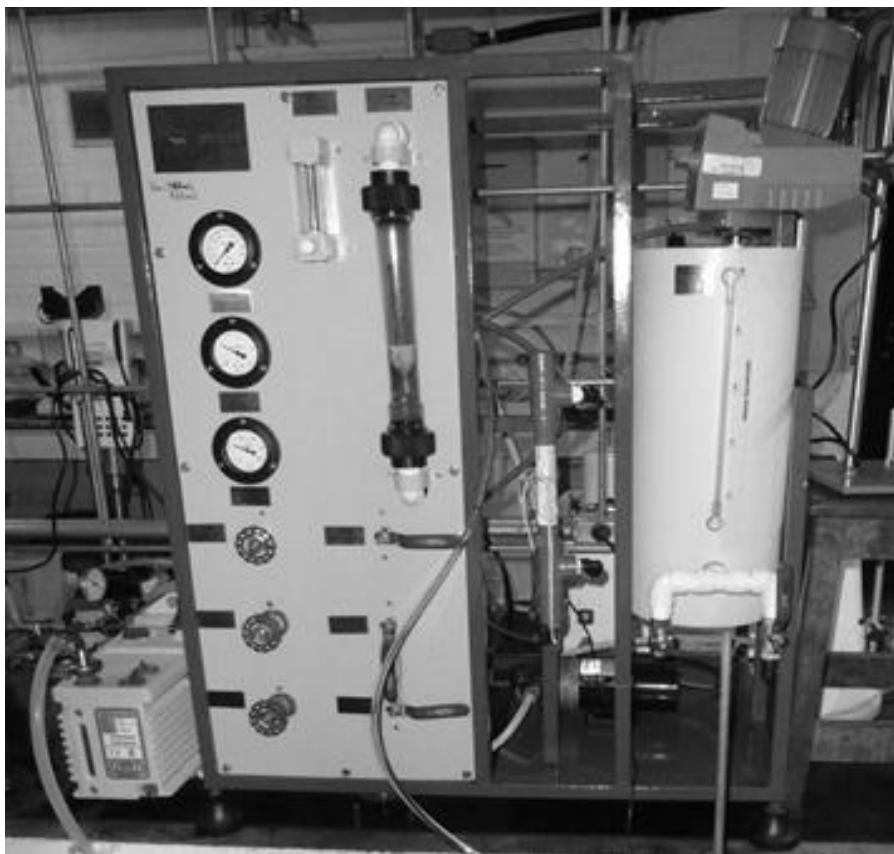


FIGURA 5 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da Amostra e dos Produtos Obtidos

As análises abaixo foram realizadas como forma de caracterizar a amostra, sendo que algumas dessas análises foram realizadas antes e após os tratamentos. As medidas de viscosidade do permeado e da água, assim como as massas específicas do permeado e da água são necessárias para realizar os cálculos matemáticos dos processos de ultrafiltração. As análises são descritas nos próximos parágrafos.

4.2.1.1 pH

O pH das amostras foi determinado utilizando-se um medidor de pH (PG1800, Gehaka), previamente calibrado com solução tampão.

4.2.1.2 Turbidez

As medidas de turbidez das amostras foram realizadas em turbidímetro da marca DEL LAB modelo DLM 2000B, localizado no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA). As respostas foram expressas em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

4.2.1.3 Teor de Fenólicos Totais

A determinação do teor de fenólicos totais (CFT) foi efetuada pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) com modificações propostas por Song *et al.* (2010).

Um volume de 0,5 mL do extrato, apropriadamente diluído, foi adicionado a 2,5 mL de solução de Folin-Ciocalteu (diluído 10 vezes com água destilada), após 4 minutos foi adicionado 2,0 mL de carbonato de sódio (75 g.L^{-1}). O sistema foi colocado ao abrigo da luz por 120 minutos a temperatura ambiente. A absorbância foi medida em espectrofotômetro a 760 nm, água destilada foi utilizada como branco. O padrão utilizado foi ácido gálico. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.1.4 Viscosidade do Permeado e da Água

As determinações da viscosidade da água e do extrato clarificado (permeado) foram realizadas por meio de viscosímetro (Brookfield, Middleboro, EUA), modelo LVDV II+PRO, spindle 00, adaptador UL a 90 rpm.

4.2.1.5 Massa Específica do Permeado

A massa específica do permeado foi determinada com o auxílio de um densímetro Anton Paar (DMA 35).

4.2.1.6 Massa Específica da Água

Valor tabelado, de acordo com Lide (2005). A temperatura selecionada foi baseada na média das temperaturas observadas durante os ensaios.

4.2.2 Cinética da Extração Aquosa de Compostos Fenólicos

A avaliação da cinética de extração foi realizada a 80°C em banho de aquecimento, o controle de temperatura foi efetuado com o auxílio de um termômetro. A relação massa/volume de água foi de 3,00 gramas de erva mate para 100 mL de água, uma vez que seriam retiradas alíquotas de aproximadamente 5 mL em determinados tempos da extração, optou-se por utilizar um volume de 1000 mL no preparo do extrato para que as retiradas das alíquotas não alterassem o processo. As alíquotas eram retiradas do béquer onde foi realizada a extração e então filtradas em papel filtro para posterior análise de compostos fenólicos. O béquer era coberto com papel alumínio para minimizar perdas de água por

evaporação. A primeira coleta foi realizada no tempo de 1 minuto e a última no tempo de 150 minutos, as coletas intermediárias foram realizadas nos seguintes tempos: 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 100 e 120 minutos. As alíquotas resfriadas a temperatura ambiente não foram congeladas, pois todas as análises foram realizadas no mesmo dia da extração.

4.2.3 Otimização da Extração de Compostos Fenólicos das Folhas de Erva Mate

Uma problemática envolvendo a produção de chás gelados é o tempo de infusão, pois se a infusão ocorrer por muito tempo é provável que ocorra maior solubilização de compostos fenólicos, entretanto, a possibilidade de ocorrer reações indesejáveis de escurecimento são maiores. Já quando se utiliza um tempo menor de infusão, as reações de escurecimento são menos pronunciadas, mas a quantidade de compostos fenólicos é menor (TODISCO; TALLARICO; GUPTA, 2002). Por esses motivos foi realizada a otimização da extração aquosa de compostos fenólicos.

Um volume de 100 mL de água destilada foi levado ao banho de aquecimento até a temperatura referente ao ensaio que seria realizado, quando a água atingiu a temperatura desejada uma quantidade de massa de 3 g de folhas de erva mate foi adicionada, a infusão foi mantida sob aquecimento pelo tempo determinado no delineamento experimental. Após o tempo necessário, o extrato foi filtrado em papel filtro e submetido à análise. O tempo e a temperatura utilizados foram determinados pelo planejamento descrito na TABELA 2.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 rotacional, com pontos axiais e três pontos centrais, para tal planejamento optou-se por dois fatores de controle (temperatura e tempo de extração). A TABELA 2 apresenta os níveis para cada fator.

TABELA 2 - NÍVEIS E FATORES DO PLANEJAMENTO 2² DA EXTRAÇÃO AQUOSA

Fatores	Nível -α	Nível -1	Nível 0	Nível +1	Nível +α
Temperatura (°C)	63,86	68	78	88	92,14
Tempo (min)	2,05	3,5	7,0	10,5	11,95

FONTE: O autor (2014)

A TABELA 3 descreve o planejamento experimental para a extração aquosa, contendo os valores reais das variáveis independentes.

TABELA 3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2² DA EXTRAÇÃO AQUOSA

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	3,50	68,00
2	3,50	88,00
3	10,50	68,00
4	10,50	88,00
5	2,05	78,00
6	11,95	78,00
7	7,00	63,86
8	7,00	92,14
9	7,00	78,00
10	7,00	78,00
11	7,00	78,00

FONTE: O autor (2014)

Para a avaliação do processo de extração foi realizada a quantificação do teor de compostos fenólicos totais, ao final de cada experimento.

Os resultados do delineamento foram analisados através do programa Statistica[®], considerando 95% de nível de confiança.

Foi obtido um modelo codificado conforme a equação 1.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1x_1 + b_{22}x_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

Onde, Y é o teor de fenólicos totais, x são as variáveis independentes codificadas (x₁= temperatura, x₂= tempo) e b são os coeficientes de regressão.

4.2.4 Avaliação da Extração Consecutiva

O processo de avaliação da segunda extração consecutiva foi realizado nas condições definidas na otimização da extração aquosa de compostos fenólicos. Um volume de 1000 mL de água foi aquecido até a temperatura de 92°C, quando essa temperatura foi atingida uma massa de aproximadamente 30 gramas de erva mate foi adicionada ao béquer. Depois do tempo determinado (11,95 minutos) a solução foi filtrada em papel filtro e o filtrado foi então coletado para posterior análise. Após a primeira extração, o resíduo retido no papel filtro foi submetido novamente à outra etapa de extração, nas mesmas condições da primeira. O extrato resultante da segunda extração foi filtrado e separado para análise.

4.2.5 Ultrafiltração com Membrana Polimérica

4.2.5.1 Preparo das Amostras

Os extratos aquosos foram preparados de acordo com as condições obtidas pelo processo de otimização, vide seção 5.2. Utilizou-se 3L de água no preparo dos extratos. Em média, ao final do tempo de extração o volume final do extrato era de 2,6 L, em seguida era realizada a filtração do extrato em tecido de algodão. Após o procedimento de filtração, o extrato teve seu pH ajustado para aproximadamente 6,15, com NaOH 0,1 M, devido a recomendações do fabricante da membrana. Esse ajuste se fez necessário, pois a resina que suporta a membrana no módulo exige que a solução a ser ultrafiltrada apresente pH entre 6 e 8. Como o pH do extrato era abaixo de 6,00 optou-se por corrigi-lo para 6,15 para evitar alterações nas características químicas do extrato.

4.2.5.2 Procedimento de Ultrafiltração com Membrana Polimérica

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados no Laboratório de Emulsões (Emultec) do Departamento de Engenharia Química da UFPR.

Para tais procedimentos elaborou-se um planejamento experimental 2^2 com 3 pontos centrais. Os níveis e fatores são descritos na TABELA 4. A agitação no tanque de alimentação foi realizada com um agitador, modelo IKA RW 20 DIGITAL.

TABELA 4 - NÍVEIS E FATORES DO PLANEJAMENTO 2^2 DA ULTRAFILTRAÇÃO

Fatores	Nível -	Nível 0	Nível +
Pressão Transmembrana (bar)	0,5	1,0	1,5
Agitação (rpm)	400	600	800

FONTE: O autor (2014)

Os experimentos foram executados conforme o planejamento experimental descrito na TABELA 5.

TABELA 5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^2 DA ULTRAFILTRAÇÃO

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)
1	0,5	400
2	1,5	400
3	0,5	800
4	1,5	800
5	1,0	600
6	1,0	600
7	1,0	600

FONTE: O autor (2014)

Antes de cada experimento a membrana era colocada em operação com água microfiltrada na pressão transmembrana de 1,5 bar para que houvesse a compactação da membrana. A compactação foi evidenciada pela estabilização do fluxo de permeado. Em geral, a compactação ocorria por volta dos 40 minutos, quando o fluxo de permeado atingia aproximadamente 19 kg/h.m^2 a 1 bar.

Após a compactação, o fluxo de água foi medido nas pressões transmembrana de 0,5, 1,0 e 1,5 bar com o intuito de medir a permeabilidade da membrana e assim avaliar se a limpeza havia sido eficaz.

Para cada uma das pressões citadas acima o fluxo de permeado era medido com água microfiltrada após a compactação, a partir da massa coletada do permeado. Caso a permeabilidade fosse menor que $19 \text{ kg/h.m}^2\text{.bar}$, o procedimento de limpeza descrito no item 4.2.5.7 era repetido.

Com o sistema configurado para o teste que seria realizado na sequência, o fluxo do permeado foi medido com água microfiltrada (este fluxo foi denominado J_w). Logo após essa etapa a água era drenada.

Em seguida, o extrato foi colocado no tanque de alimentação, as condições do experimento foram ajustadas (conforme o planejamento experimental descrito na TABELA 5). No início o fluxo de permeado foi medido de minuto em minuto até o tempo de 15 minutos, a partir desse ponto a medida do fluxo de permeado foi realizada a cada 5 minutos até o processo atingir um fator de concentração 2,0. Esta medida de fluxo foi denotada por J_p .

Ao final de cada batelada, foram retiradas alíquotas do concentrado e do permeado, as quais foram submetidas as análise de pH, turbidez e fenólicos totais. Sendo que essas mesmas análises também foram realizadas para alíquotas da alimentação.

Após cada experimento, a membrana foi submetida a sucessivos enxágues, com o intuito de remover a camada polarizada, e posteriormente foi mensurado o fluxo de permeado com água microfiltrada, esse fluxo foi denominado J''_w . Esse procedimento faz-se necessário para avaliar o *fouling* da membrana.

Os resultados do delineamento foram analisados através do programa Statistica®, considerando 95% de nível de confiança.

Foi obtido um modelo codificado para cada resposta que descreve o efeito da pressão transmembrana e da agitação para cada uma das respostas obtidas, conforme a equação 2.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1x_1 + b_{22}x_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (2)$$

Onde, Y é variável dependente, x são as variáveis independentes codificadas (x_1 é a pressão transmembrana e x_2 é a agitação), b são os coeficientes de regressão.

As variáveis dependentes (ou respostas) utilizadas no planejamento experimental foram as seguintes: fluxo pontual final de permeado, transmissão de compostos fenólicos e a resistência total.

4.2.5.3 Parâmetros de Controle e Eficiência

Para a realização do estudo da ultrafiltração do extrato aquoso de erva mate foi necessário determinar alguns parâmetros, tanto de controle como de eficiência. Esses parâmetros são descritos nos próximos parágrafos.

4.2.5.3.1 Fluxo de Permeado (J)

O fluxo de permeado determinado nos ensaios pode ser definido como a massa ou o volume que atravessa a área permeável da membrana por um determinado tempo, de acordo com a equação 3, descrita por Ushikubo, Watanabe e Viotto (2006a).

$$J = \frac{m_P}{tA_P} \quad (3)$$

Onde, m_P é a massa de permeado obtida no tempo t e A_P é a área de permeação.

4.2.5.3.2 Pressão Transmembrana (P_T)

A pressão transmembrana (P_T) utilizada nos ensaios é definida como o gradiente de pressão entre o lado do permeado e do retentado, matematicamente é definida pela equação 4 (PAES, 2011).

$$P_T = P_R - P_P \quad (4)$$

Onde, P_R é a pressão no lado do retentado e P_P é a pressão no lado do permeado.

Na maioria dos casos, a diferença entre a pressão do retido e a pressão do permeado apresenta uma variação ao longo do comprimento da membrana. Nessas situações a pressão transmembrana é determinada pela média aritmética dos gradientes de pressão na entrada e na saída da membrana. Quando a saída do permeado for aberta para o ambiente, a pressão P_P é nula e a pressão transmembrana é definida pela equação 5 (USHIKUBO, 2006).

$$P_T = \frac{P_e - P_s}{2} \quad (5)$$

Onde P_e é a pressão na entrada e P_s é a pressão na saída.

4.2.5.3.3 Transmissão (T_r)

Para avaliar a passagem dos compostos fenólicos pela membrana, utilizou-se a equação 6, que define a transmissão (T_r), essa equação mostra a relação entre a concentração do soluto na superfície da membrana e a concentração do soluto no permeado (RABILLER-BAUDRY *et al.*, 2001).

$$T_r = \left(\frac{C_P}{C_R} \right) \quad (6)$$

Onde, C_P é a concentração do soluto no permeado e C_R é a concentração de soluto no retentado.

4.2.5.3.4 Fator de Concentração (FC)

O fator de concentração utilizado no estudo é definido como o quociente entre o volume da alimentação e o volume retido (equação 7), essa correspondência pode ser feita também em relação à massa (CHERYAN, 1986).

$$FC = \left(\frac{V_A}{V_R} \right) \quad (7)$$

Onde, V_A é o volume da alimentação e V_R é o volume do retentado.

4.2.5.4 Cálculo do Fluxo de Permeado

A medida do fluxo de permeado foi realizada com auxílio de uma balança, com determinação da massa em tempos estipulados conforme descrito anteriormente. O fluxo de permeado foi calculado de acordo com a equação 3 e para cada ensaio foi obtida uma curva de fluxo de permeado *versus* tempo. Foram obtidos dois tipos de fluxo de permeado, de acordo com Ushikubo (2006):

- fluxo pontual de permeado (J_p): calculado pela massa de permeado recolhida no intervalo entre dois instantes de tempo;

- fluxo acumulado de permeado (J_a): calculado pela massa total de permeado recolhida sobre o tempo total decorrido de experimento.

4.2.5.5 Determinação das Resistências

Para a determinação dos efeitos resistivos foi utilizado o modelo das resistências em série.

4.2.5.5.1 Modelo das Resistências em Série

De acordo com Jiraratananon e Chanachai (1996), o fluxo de permeado na micro e ultrafiltração pode ser descrito em função da pressão transmembrana e da resistência total, conforme a equação 8.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (8)$$

Onde, J é o fluxo de permeado, ΔP é a pressão transmembrana, μ é a viscosidade da solução e R_T é a resistência total.

De acordo com Ushikubo, Watanabe e Viotto (2006b), a resistência total pode ser definida pela equação 9.

$$R_T = R_F + R_P + R_M \quad (9)$$

Onde, R_F é a resistência devido ao *fouling*, R_P é a resistência devido à polarização por concentração e à camada polarizada e R_M é a resistência da membrana.

Jiraratananon e Chanachai (1996) desmembraram o termo R_P , em dois termos, conforme a equação 10.

$$R_P = R_{P, re} + R_{P, ir} \quad (10)$$

Os termos $R_{P, re}$ e $R_{P, ir}$ merecem um destaque especial, por isso os próximos parágrafos foram utilizados para conceituá-los, de acordo com Jiraratananon e Chanachai (1996):

- $R_{P, re}$: é a resistência da camada polarizada reversível que é uma camada adicional da camada da polarização por concentração, como resultado da solubilidade limite de macromoléculas. Este depósito adicional pode ser removido com um fluxo de água de baixa vazão.

- $R_{P, ir}$: é a resistência da camada polarizada semi-reversível, que está situada entre $R_{P, re}$ e R_F . Essa camada é fracamente ligada à camada de *fouling* e pode ser removida com um fluxo de água com elevada vazão.

A resistência da membrana (R_M) limpa ou nova pode ser determinada pela equação 11 (JIRARATANANON, CHANACHAI, 1996).

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w R_M} \quad (11)$$

Onde, J_w é o fluxo permeado de água pura e μ_w é a viscosidade da água pura .

O cálculo das resistências começa com a equação 11, obtendo-se R_M , uma vez que J e R_T são extraídos da equação 8. Os procedimentos de limpeza permitem avaliar $R_{P, re}$, $R_{P, ir}$ e R_F . O fator $R_{P, re}$ é removido da membrana com uma limpeza com água em baixa vazão. O fluxo de água medido depois da limpeza física (J'_w) está contido na equação 12 (JIRARATANANON, CHANACHAI, 1996).

$$R_F + R_M + R_{P,ir} = \frac{\Delta P}{\mu_w J'_w} \quad (12)$$

De forma análoga, $R_{p,ir}$ pode ser removido com limpeza da membrana, entretanto, com uma elevada vazão de água. O fluxo de água medido após a limpeza é denotado por J''_w . A equação 12 é reduzida para a equação 13 (JIRARATANANON, CHANACHAI, 1996).

$$R_F + R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J''_w} \quad (13)$$

4.2.5.5.2 Cálculo das Resistências

A avaliação das resistências foi realizada em momentos diferentes da clarificação, a resistência da membrana (R_M) foi calculada utilizando a equação 11 do modelo de resistência em série, passando água filtrada pela membrana antes do uso (membrana limpa). A resistência total (R_T) foi calculada de acordo com a equação 8, com o fluxo de permeado obtido quando o fator de concentração foi igual a 2,0 (final do experimento). Já a resistência devido ao *fouling* (R_F) foi determinada pela equação 13, com o auxílio do fluxo permeado de água microfiltrada que passa pela membrana após o processamento seguido da retirada da camada polarizada por meio de enxágue manual e elevada vazão. Já resistência causada pela polarização da concentração e pela camada polarizada (R_P) foi calculada por diferença de acordo com a equação 9. Vale ressaltar que na presente pesquisa, não foram considerados os termos $R_{P,re}$ e $R_{P,ir}$ de maneira individual, mas somente a soma das suas contribuições, denotada por R_P .

4.2.5.6 Modelagem dos Dados Experimentais do Fluxo de Permeado

São encontrados na literatura alguns modelos que procuram descrever os mecanismos de transporte por meio de membranas (CHERYAN, 1986). O modelo de renovação de superfície, que foi utilizado no desenvolvimento dessa pesquisa, é apresentado nos parágrafos seguintes.

4.2.5.6.1 Modelo de Renovação de Superfície

Diversos modelos tem sido propostos para descrever a curva do fluxo de permeado, sendo a maior parte deles por meio de abordagem semi-empírica. Geralmente os modelos exponenciais ajustam-se bem aos dados experimentais (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

Na equação 14, observa-se um modelo baseado na teoria de renovação de superfície, esse modelo foi citado por Koltuniewicz (1992):

$$J = J_F + (J_0 - J_F)\exp^{-\lambda t} \quad (14)$$

Onde, J_0 e J_F são, respectivamente, o fluxo de permeado inicial e o fluxo de permeado após a estabilização, λ é a taxa de declínio do fluxo de permeado e t é o tempo. No presente estudo J_F foi considerado como o fluxo de permeado final.

4.2.5.6.2 Ajuste do Modelo de Renovação de Superfície

Na aplicação do modelo de renovação da superfície foi utilizado o programa Origin 6.0 para determinação do parâmetro λ , assim como estimar o coeficiente de

determinação (R^2). O ajuste foi realizado a partir das curvas de fluxo acumulado de permeado.

4.2.5.7 Procedimento de Limpeza

Para a manutenção das características do equipamento e da membrana são necessários procedimentos de limpeza baseados nas condições estabelecidas pelo fabricante.

A limpeza do sistema de filtração foi realizada seguindo os seguintes passos:

- 1) Circulação de água microfiltrada com fluxo positivo, sem a presença do módulo de ultrafiltração, esse passo foi realizado por aproximadamente de 3 a 5 vezes, a cada vez adicionou-se um novo volume de alimentação e foi descartado o antigo;
- 2) Solução de 500 mg.L^{-1} de hipoclorito de sódio que era recirculada por volta de 5 minutos e deixada em contato por aproximadamente 1 hora, sem a presença da membrana.
- 3) Circulação de água deionizada com fluxo positivo, sem a presença do módulo de ultrafiltração, esse passo foi realizado por aproximadamente 5 vezes, a cada vez realizou-se a adição de um novo volume de alimentação e descartado o antigo;
- 4) Por fim, 3 L de água microfiltrada eram circulados no sistema.

Para a limpeza da membrana foi utilizada uma solução de hipoclorito (500 mg/L) e NaOH (0,01M), seguindo os passos abaixo:

- 1) Enxágue com água microfiltrada por 6 vezes;
- 2) Preenchimento do módulo com solução de hipoclorito (500 mg/L) e repouso por 1,5 hora;
- 3) Enxágue com água deionizada;

- 4) Preenchimento do módulo com NaOH (0,01M) e descanso por aproximadamente 15 horas;
- 5) Enxágue com água destilada;
- 6) O módulo era novamente preenchido com solução de hipoclorito (500 mg/L) e deixado em repouso por 1 hora.
- 7) Enxágue com água microfiltrada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

A cinética de extração dos compostos fenólicos apresentou um comportamento conforme descrito pela FIGURA 6, cuja curva sugere que a partir do tempo de 35 minutos a concentração de compostos fenólicos (CFT) se mantém praticamente inalterada, por volta de 3,25 mgEAG/mL.

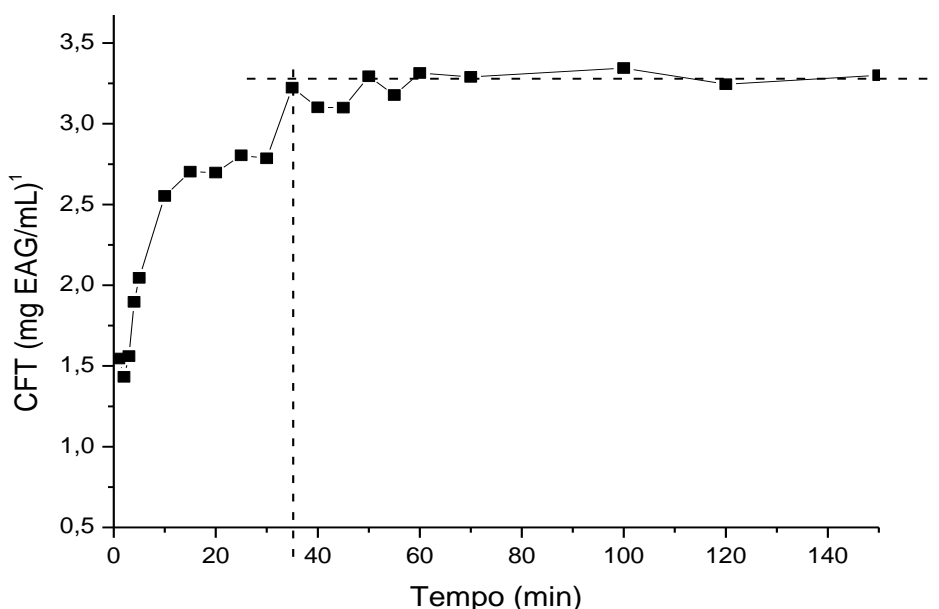


FIGURA 6 - GRÁFICO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DA ERVA MATE A TEMPERATURA DE 80°C

FONTE: O autor (2014)

¹EAG: Equivalentes de ácido gálico

Apesar de tal resultado, trabalhou-se com o tempo de 12 minutos como sendo o tempo máximo a ser utilizado na etapa de otimização da extração aquosa de compostos fenólicos, pois a literatura apresenta diversos trabalhos com chás e extratos nos quais foram realizadas extrações com tempo médio de 10 minutos, conforme descrito na TABELA 6.

TABELA 6 – EXEMPLOS DE CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

Autores	Condições de Extração	Matéria – Prima
Turkmen; Sari; Velioglu (2006)	Água em ebulição por 10 minutos	<i>Camellia sinensis</i> L. e <i>Ilex paraguariensis</i>
Bastos <i>et al.</i> (2006)	Água a 95°C por 5 minutos	<i>Ilex paraguariensis</i>
De Mejia <i>et al.</i> (2005)	Água a 98°C por 10 minutos	<i>Ilex paraguariensis</i>
Pagliosa <i>et al.</i> (2010)	Água a 85°C por 10 minutos em ultrassom	<i>Ilex paraguariensis</i>
Rao <i>et al.</i> (2011)	Água a 60°C por 20 minutos	<i>Camellia sinensis</i>

FONTE: O autor (2014)

Todisco, Tallarico e Gupta (2002) realizaram um estudo com chá preto para determinar a concentração máxima de compostos fenólicos passível de extração aquosa a 90°C, foi extraído um máximo de 1,97 g/L após um período de 2 horas, entretanto analisando o gráfico do estudo nota-se que a partir de 80 minutos a concentração de compostos fenólicos se manteve praticamente constante.

A avaliação dos efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos compostos bioativos do chá verde (*Camellia sinensis*) foi realizada por Nishiyama *et al.* (2010). Os autores observaram que utilizando erva a granel e infusão sem agitação, um tempo de infusão de 5 minutos para a extração de compostos fenólicos (CF), foi o mais adequado para realizar a extração, com extração máxima de aproximadamente 100 mg CF.g⁻¹ de erva.

De Mejía *et al.* (2010) avaliaram a concentração de fenólicos totais em amostras de erva mate de diferentes procedências. Na infusão fresca a concentração de fenólicos totais se situou na faixa de 0,7 a 3,3 mg de ácido gálico por mL de infusão fresca, quando preparadas a 98°C por 10 minutos. No presente estudo para o tempo de 10 minutos o teor de compostos fenólicos extraídos foi de 2,553 mgEAG/mL de extrato, embora a uma temperatura menor, esse valor se situou dentro da faixa verificada por De Mejía *et al.* (2010).

A estabilização na extração de compostos fenólicos por volta dos 35 minutos pode ser justificada pela segunda Lei de Fick, que prevê que após um determinado tempo ocorre um equilíbrio entre as concentrações do soluto na matriz sólida e na solução, a partir desse ponto o tempo já não é mais uma variável favorável para a extração de compostos fenólicos (SILVA; ROGEZ; LARONDELLE, 2007). É importante ressaltar que a extração em temperaturas elevadas e por longos tempos pode levar a degradação de compostos fenólicos (CAMPOS *et al.*, 2013).

No estudo de Silva, Rogez e Larondelle (2007) a assíntota do gráfico da cinética da extração de compostos fenólicos foi alcançada depois do 60 minutos para três temperaturas estudadas: 14,8, 40 e 65,2°C, conforme já citado, em nossa pesquisa a assíntota foi atingida a partir de 35 minutos.

5.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Na TABELA 7 encontram-se os valores das variáveis independentes (tempo e temperatura) e das respostas obtidos para o teor de compostos fenólicos totais do delineamento experimental proposto para otimização do processo de extração aquosa de compostos fenólicos das folhas de erva mate.

A partir da análise da TABELA 7 observa-se que os níveis das variáveis independentes escolhidos provocaram bruscas variações no conteúdo de compostos fenólicos extraídos das folhas de erva mate, gerando dessa forma, uma variação de 46,51% entre o maior e o menor teor. Como já era esperado, o extrato com menor concentração de compostos fenólicos foi aquele em que a extração foi realizada nas condições mais brandas de temperatura (68°C) e no menor intervalo de tempo (3,5 minutos), ou seja, o extrato obtido por meio do ensaio 1.

TABELA 7 - RESPOSTAS DA VARIÁVEL DEPENDENTE DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO AQUOSA

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	CFT (mgEAG/mL) ¹
1	3,50	68,00	1,419 ± 0,124
2	3,50	88,00	2,291 ± 0,225
3	10,50	68,00	2,422 ± 0,222
4	10,50	88,00	2,643 ± 0,167
5	2,05	78,00	1,623 ± 0,159
6	11,95	78,00	2,657 ± 0,307
7	7,00	63,86 ^a	1,669 ± 0,125
8	7,00	92,14 ^b	2,306 ± 0,127
9	7,00	78,00	2,133 ± 0,120
10	7,00	78,00	1,980 ± 0,166
11	7,00	78,00	2,042 ± 0,143

FONTE: O autor (2014)

¹EAG: Equivalentes de ácido gálico^{a,b}Devido as condições experimentais foram utilizadas as temperaturas de 92 e 64°C

A análise de variância (ANOVA) é apresentada na TABELA 8, na qual se verifica que a regressão foi significativa, o erro puro foi relativamente baixo e a falta de ajuste não foi significativa. Observa-se ainda que o coeficiente de determinação apresentou valor de 84,91% para o modelo obtido, ou seja, o modelo explica 84,91% da variância dos dados experimentais.

TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS – R²=84,91%

Parâmetro	SQ ¹	GL ²	QM ³	F	Valor – p
Tempo (t)	2,975231	1	2,975231	95,21062	0,000000*
Tempo (t ²)	0,099894	1	0,099894	3,19672	0,086420
Temperatura (T)	1,490647	1	1,490647	47,70234	0,000000*
Temperatura (T ²)	0,000004	1	0,000004	0,00011	0,991625
Tempo x Temperatura (txT)	0,318405	1	0,318405	10,18932	0,003915*
Falta de Ajuste	0,119687	3	0,039896	1,27670	0,304857
Erro Puro	0,749974	24	0,031249		
Total SQ	5,762921	32			

FONTE: O autor (2014)

¹SQ: Soma dos quadrados, ²GL: Graus de liberdade, ³QM: Quadrado médio

*Valores que apresentaram significância estatística

A FIGURA 7 apresenta o gráfico de Pareto para o planejamento experimental, nota-se que os parâmetros significativos a 95% de confiança são o

termos lineares do tempo e temperatura, assim como o termo de interação entre temperatura e o tempo.

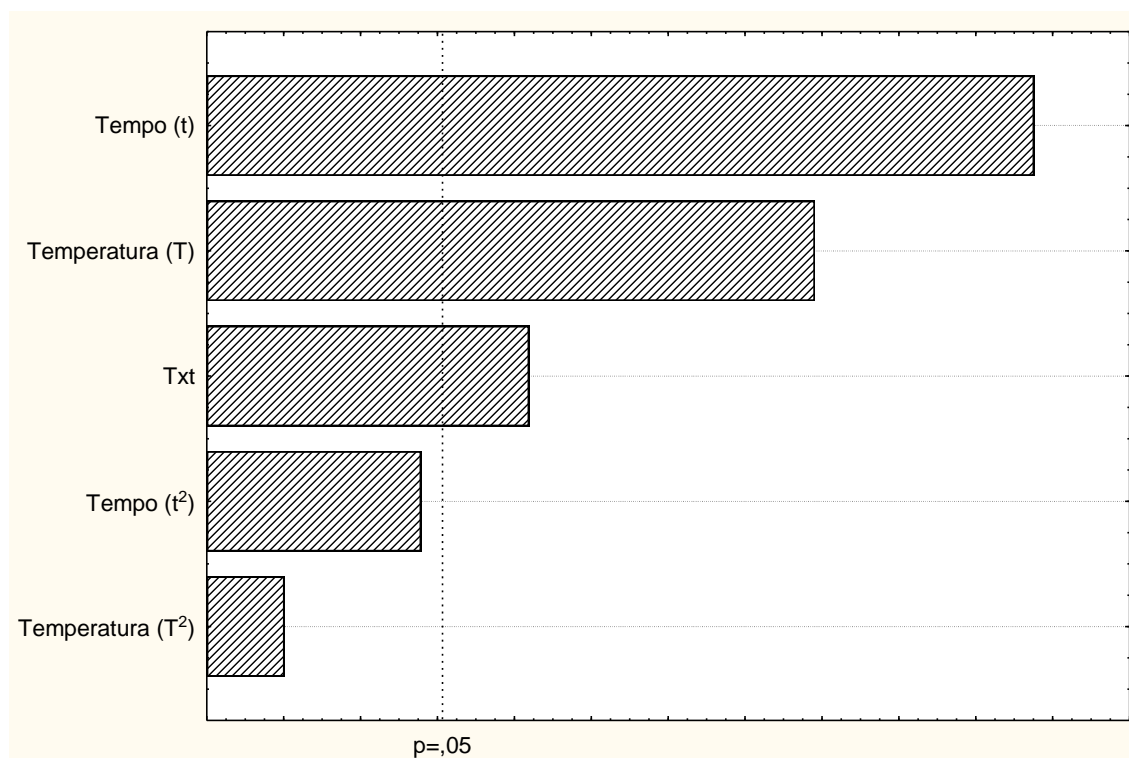


FIGURA 7 - GRÁFICO DE PARETO PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA
FONTE: O autor (2014)

A partir dos coeficientes de regressão foi construído o modelo para o teor de compostos fenólicos totais, descrito pela equação 15:

$$FT = 2,052 + 0,352.t + 0,249.T - 0,163.t.T \quad (15)$$

A partir da equação 15 verifica-se que o aumento da temperatura ou do tempo leva a maiores teores de compostos fenólicos, entretanto um aumento simultâneo nesses dois parâmetros leva a uma redução, esse efeito negativo foi observado por Silva, Rogez e Larondelle (2007), trabalhando com folhas de *Inga edulis* verificaram uma contribuição negativa da interação de tempo e temperatura

para o conteúdo de flavonoides totais. Os autores sugerem que a utilização de elevadas temperaturas por longo tempo pode levar a degradação dos flavonoides.

Silva, Rogez e Larondelle (2007) também realizaram a otimização da extração de compostos fenólicos em folhas de *Inga edulis*; em relação à temperatura, foi observado que um aumento melhorou a eficiência da extração de compostos fenólicos. Nesse mesmo estudo verificou-se que o aumento do tempo também favoreceu a extração destes bioativos. Na condição ótima foi possível extrair 125,3 mg de CFT por grama de massa seca.

A relação entre o aumento da temperatura e uma maior extração de compostos bioativos foi relacionada por Cacace e Mazza (2003) com o aumento da solubilidade dos compostos bioativos e o aumento do coeficiente de difusão. No estudo de Cacace e Mazza (2003) foram avaliadas as antocianinas e os compostos fenólicos totais em groselhas moídas.

O gráfico de contorno, apresentado na FIGURA 8, elaborado a partir do modelo de regressão indica que existe um aumento na extração de compostos fenólicos quando a extração ocorre por longos períodos de tempo e temperaturas elevadas. A partir da função gerada pelo modelo estatístico, equação 16, foi fornecida a seguinte condição ótima de extração: 12,43 minutos de extração a 114°C, como esta condição está fora da faixa estudada optou-se pela condição experimental mais próxima a essa, que foram os níveis superiores do planejamento experimental, 11 minutos e 57 segundos de extração a 92°C. Apesar da equação 16 apresentar um termo de interação negativo entre tempo e temperatura, na superfície de contorno verifica-se que na condição otimizada de extração de 11,95 minutos a 92°C o teor de compostos fenólicos extraídos seria praticamente o mesmo que no ensaio 6 (78°C por 12 minutos). Porém optou-se pela maior temperatura de extração que resultou em um extrato com coloração mais intensa que a coloração do ensaio 6, o que contribui para que o consumidor o considere um produto mais concentrado.

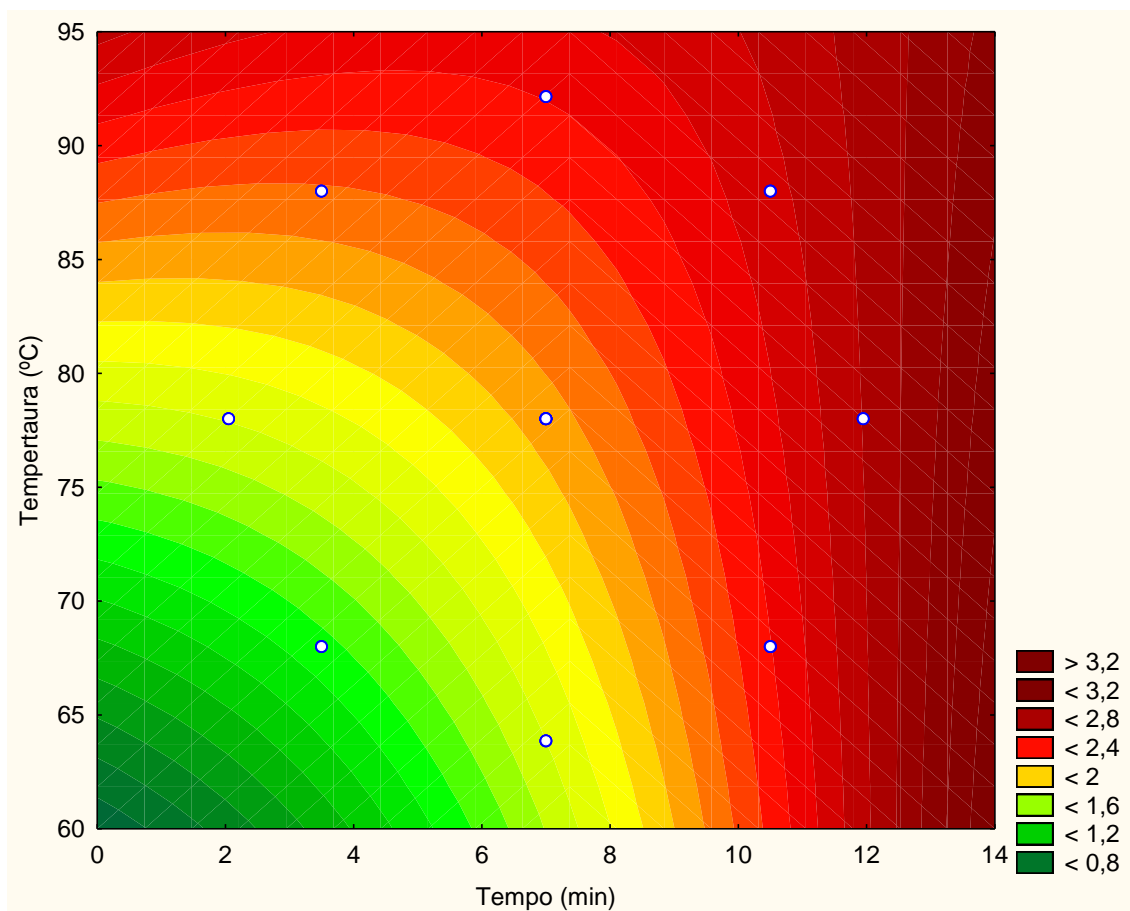


FIGURA 8 - GRÁFICO DE CONTOURNO PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE TEMPO E TEMPERATURA
 FONTE: O autor (2014)

O binômio tempo/temperatura (11,95 minutos e 92°C) também está de acordo com o proposto por vários estudos encontrados na literatura. Ranilla, Apostolidis e Shetty (2012) realizaram a extração de erva mate a 95°C por 30 minutos e obtiveram um teor de CFT de 103 mgEAG.g⁻¹, Cao, Sofic e Prior (1996) preparam a infusão de chá verde por 30 min em água deionizada entre 95 e 100 °C. Já Orjuela-Palacio, Zamora e Lanari (2014) obtiveram infusões de erva mate na temperatura de 100°C por 15 minutos. Ranilla *et al.* (2010) realizaram o preparo do extrato aquoso de erva mate a 95°C por 30 minutos, obtendo assim um extrato com 103 mgEAG.g⁻¹ em massa seca. No estudo com *Camellia sinensis*, Kim *et al.* (2011) realizaram o preparo do chá por 10 minutos a 90°C, o extrato obtido apresentou um teor de CFT de 5,976 mgEAG.mL⁻¹ no extrato feito com folhas sem fermentação.

5.3 EFEITO DA EXTRAÇÃO CONSECUTIVA

A avaliação da eficiência de uma segunda extração consecutiva foi realizada no binômio tempo/temperatura previsto na otimização experimental. Os valores de compostos fenólicos totais são descritos na TABELA 9.

TABELA 9 – EFEITO DA EXTRAÇÃO CONSECUTIVA NO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	CFT (mgEAG/mL) ^{1,2}
1ª Extração	92	11,95	2,418 ± 0,027
2ª Extração	92	11,95	0,457 ± 0,021

FONTE: O autor (2014)

¹EAG: Equivalentes de ácido gálico

²Foram realizadas réplicas das análises e não dos ensaios

De acordo com a TABELA 9, verifica-se que a taxa relativa de extração da segunda operação foi de 18,90 %, que mesmo sendo um valor considerável, quando adicionado ao volume oriundo da primeira extração necessitaria de um processo de concentração para redução do volume final e obtenção de maior concentração dos compostos fenólicos da erva, o que inviabiliza a segunda extração.

O extrato resultante da segunda extração apresentou coloração menos intensa frente à primeira extração, resultando em um aspecto visual inferior quando comparado com infusões comerciais à base de erva mate encontradas à disposição do consumidor.

Al-Farsi e Lee (2008) avaliaram a eficiência da extração de compostos fenólicos em sementes de tâmara realizada em múltiplos estágios, os autores não recomendam extrações consecutivas além da segunda, devido ao tempo e ao volume de solvente requerido.

5.4 AVALIAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO POR ULTRAFILTRAÇÃO

5.4.1 Produtos Obtidos

Conforme o observado na FIGURA 9, o processo de clarificação resultou em um permeado de elevada limpidez, quando comparado com as frações da alimentação e do concentrado.

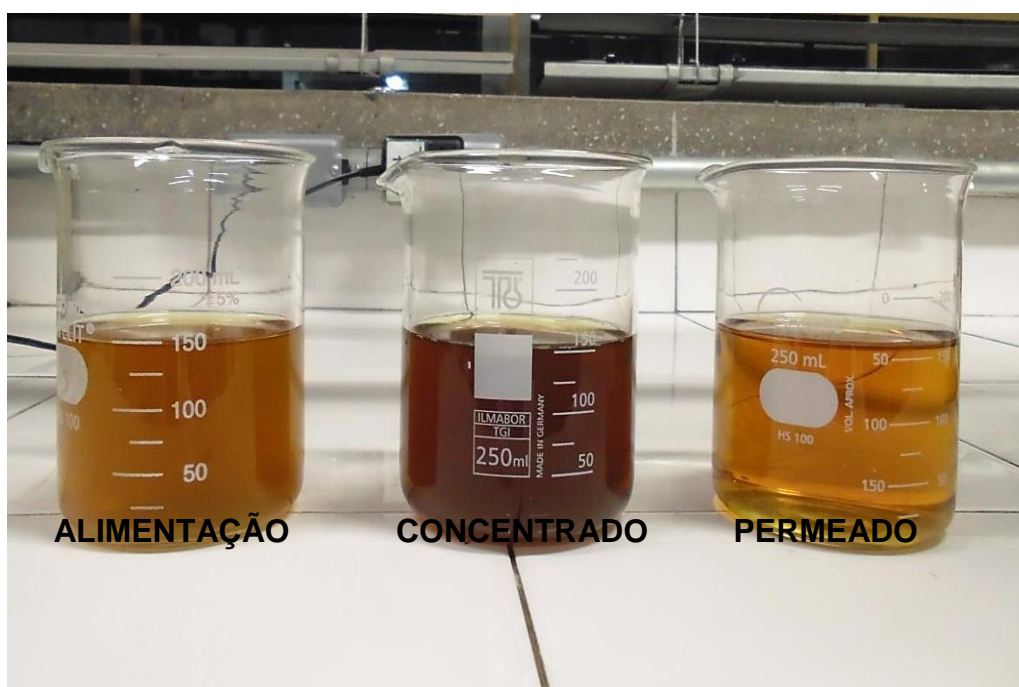


FIGURA 9 – IMAGEM DAS DIFERENTES FRAÇÕES DO PROCESSAMENTO
FONTE: O autor (2014)

O permeado apresentou coloração amarelo ouro, enquanto que o concentrado apresentou uma cor marrom escuro. A agitação no tanque de alimentação pode ter favorecido a acentuação da cor escura no concentrado, uma vez que a agitação mecânica aumenta a incorporação de ar no líquido. A incorporação de ar, e consequentemente incorporação de oxigênio pode ter provocado o escurecimento da solução contida no tanque de alimentação, através do favorecimento da formação de compostos escuros não identificados nesse

estudo. Uma das formas de oxidação de compostos fenólicos é a chamada auto-oxidação, que é resultado da exposição à luz e ao oxigênio (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006b).

A incorporação de ar citada no parágrafo acima pode ser visualizada na FIGURA 10, que retrata a condição do tanque de alimentação contendo o extrato aquoso de erva mate durante a agitação.

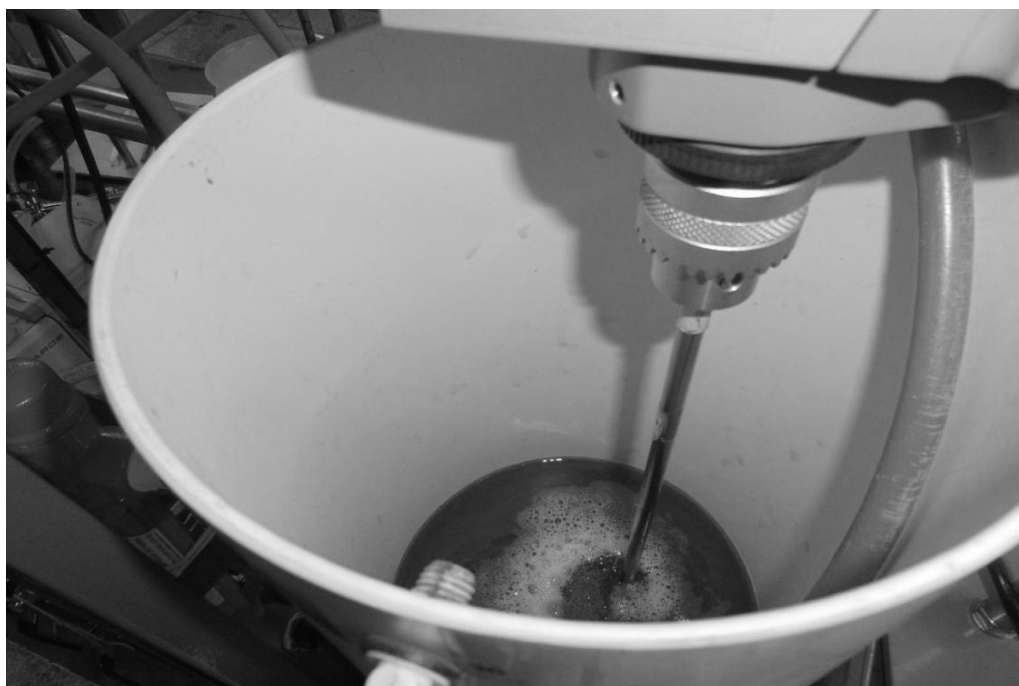


FIGURA 10 - AGITAÇÃO MECÂNICA NO TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE
FONTE: O autor (2014)

As medidas de pH, descritas na TABELA 10, indicam que de maneira geral não houve diferença entre os diferentes ensaios. Analisando a diferença entre as frações que compõe cada ensaio, constatou-se que os valores de pH para o concentrado divergiram dos valores encontrados para alimentação e permeado. Apesar de antes de cada experimento os valores de pH terem sido corrigidos (para aproximadamente $\text{pH} = 6,15$), verifica-se variações no pH das alíquotas retiradas da alimentação, tais variações na alimentação se devem provavelmente a água que compõe o volume morto do sistema, embora o pH da água microfiltrada utilizada também tenha sido corrigido para aproximadamente 7. Ainda em relação à TABELA 10, observa-se que para os experimentos executados a pressão transmembrana de

1,5 bar não houve diferença significativa alguma, tanto entre os ensaios quanto entre as três frações, isso se deve ao tempo do ensaio, uma vez que os ensaios operados a pressão transmembrana de 1,5 bar foram os que levaram menos tempo para atingir o fator de concentração desejado. O baixo intervalo de processamento expõe o extrato de erva mate a condições ambientais por menos tempo, permitindo assim que a matriz se mantenha com as características iniciais da amostra.

TABELA 10 - RESULTADO DAS MEDIDAS DE pH DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	pH Alimentação	pH Permeado	pH Concentrado
1	0,5	400	6,06 ^{a,x} ± 0,06	6,23 ^{a,y} ± 0,04	6,15 ^{a,b,x,y} ± 0,05
2	1,5	400	6,25 ^{a,x} ± 0,06	6,36 ^{a,x} ± 0,10	6,30 ^{b,x} ± 0,05
3	0,5	800	6,17 ^{a,x} ± 0,12	6,24 ^{a,x} ± 0,14	6,29 ^{a,b,x} ± 0,07
4	1,5	800	6,25 ^{a,x} ± 0,02	6,34 ^{a,x} ± 0,05	6,30 ^{b,x} ± 0,06
5	1,0	600	6,11 ^{a,x} ± 0,05	6,20 ^{a,x,y} ± 0,04	6,23 ^{a,b,y} ± 0,05
6	1,0	600	5,96 ^{a,x} ± 0,22	6,12 ^{a,x} ± 0,11	6,13 ^{a,x} ± 0,07
7	1,0	600	6,13 ^{a,x} ± 0,09	6,18 ^{a,x} ± 0,08	6,28 ^{a,b,x} ± 0,08

FONTE: O autor (2014)

NOTA: As letras a, b e c indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade na vertical, já as letras x, y e z indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade na horizontal.

Bagci (2014) encontrou resultados similares ao desse trabalho, onde após a clarificação de suco de romã por ultrafiltração não foram notadas diferenças significativas entre o pH da alimentação e do permeado. O mesmo comportando foi reportado por Youravong, Li e Laorko (2010) na clarificação do vinho de abacaxi com fator de injeção de gás igual a zero, onde nessa configuração o pH passou de 3,14 na alimentação para 3,17 na fração clarificada. Cassano *et al.* (2008) verificaram que o pH da alimentação e do permeado não apresentaram diferenças entre si após a ultrafiltração do suco de kiwi. Alicieo *et al.* (2008) relatam uma variação de no máximo 2,8% nos valores de pH entre alimentação e permeado na clarificação de cerveja por microfiltração.

Os resultados das análises de turbidimetria das frações do extrato de erva mate obtidas através do processo de ultrafiltração estão descritos na TABELA 11. De acordo com as análises de turbidez verifica-se que o permeado em todos os ensaios apresentou uma baixíssima turbidez, conferindo assim ao permeado uma elevada limpidez.

TABELA 11 - RESULTADO DAS ANÁLISES DE TURBIDEZ DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	Turbidez Alimentação (NTU)	Turbidez Permeado (NTU)	Turbidez Concentrado (NTU)
1	0,5	400	16,25 ^{a,z} ± 1,36	0,04 ^{a,x} ± 0,00	12,33 ^{a,y} ± 1,02
2	1,5	400	17,82 ^{a,z} ± 1,36	0,05 ^{a,x} ± 0,01	14,95 ^{a,y} ± 1,30
3	0,5	800	16,07 ^{a,y} ± 2,12	0,04 ^{a,x} ± 0,01	14,18 ^{a,y} ± 1,31
4	1,5	800	18,12 ^{a,y} ± 0,76	0,04 ^{a,x} ± 0,00	15,20 ^{a,y} ± 2,58
5	1,0	600	19,74 ^{a,z} ± 2,10	0,04 ^{a,x} ± 0,01	14,41 ^{a,y} ± 0,89
6	1,0	600	19,16 ^{a,z} ± 1,62	0,04 ^{a,x} ± 0,00	15,77 ^{a,y} ± 1,08
7	1,0	600	15,63 ^{a,z} ± 1,10	0,04 ^{a,x} ± 0,00	12,16 ^{a,y} ± 0,65

FONTE: O autor (2014)

NOTA: As letras a, b e c indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade na vertical, já as letras x, y e z indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade na horizontal.

Analisando a turbidez da alimentação entre os sete ensaios verifica-se que não há diferença significativa a 95%, essa mesma tendência é verificada para o permeado e o concentrado.

Já entre as diferentes frações de um mesmo ensaio, de maneira geral, observa-se a não homogeneidade entre as três frações, em especial entre a alimentação e permeado. A grande diferença entre a turbidez da alimentação e do permeado é refletida na redução de turbidez entre a alimentação e o permeado, em média, essa redução foi de 99,76%.

Chandini, Rao e Subramanian (2013) observaram que para a ultrafiltração de chá preto com membrana de retenção nominal de 50 kDa a turbidez da alimentação que era inicialmente de 11,72 NTU foi reduzida para 0,16 NTU no permeado. Ulbricht *et al.* (2009) realizaram a microfiltração de vinho com duas membranas poliméricas, constituídas de polipropileno (PP) e poliarilsulfona, a turbidez inicial do vinho era de 7,0 NTU, após o processamento com membrana de PP a turbidez passou para 0,8 NTU e o permeado resultante do tratamento com membrana de poliarilsulfona apresentou turbidez de 0,66 NTU. Domingues *et al.* (2014) avaliaram a variação na turbidez de suco de maracujá após o processamento com membranas de fibra oca de polieterimida (0.40 µm), os autores constataram que para o suco sem tratamento prévio a variação foi de 3982 NTU na alimentação para 1,94 NTU, em média, no permeado. Chhaya *et al.* (2012a) obtiveram um extrato clarificado de estévia com até 95% de transmitância.

Outra observação pertinente a TABELA 11 reside na diminuição da turbidez no concentrado frente aos valores da alimentação, tal redução pode se basear no fato de componentes da mistura, que são responsáveis pelo aumento na turbidez, apresentarem a capacidade de adsorver na superfície da membrana ou de se alojar nos poros da membrana durante a ultrafiltração, como efeito do *fouling*.

O permeado apresentou ainda valores de densidade e de viscosidade muito próximos aos da água, com valores médios de 1004 kg.m^{-3} e $0,00103 \text{ Pa.s}$. Essa semelhança se deve a concentração do extrato, que era de 3% (m/v), ou seja, a maior parte do extrato correspondia a água.

5.4.2 Fluxo de Permeado

As curvas de fluxo apresentaram queda de fluxo de permeado em função do tempo, até o fator de concentração igual a 2. Os valores de fluxo de permeado inicial, pontual e acumulado estão descritos na TABELA 12. Já as curvas de fluxo de permeado pontual e acumulado podem ser visualizadas nas FIGURAS 11 e 12.

A partir da TABELA 12, observa-se que os menores valores tanto para o fluxo pontual de permeado quanto para o fluxo acumulado de permeado, são exibidos pelos ensaios operados a pressão transmembrana de 0,5 bar. Já os maiores valores de fluxo de permeado são fornecidos pelos experimentos executados a pressão transmembrana de 1,5 bar. Na TABELA 12 fica evidenciado ainda que as diferenças na magnitude da agitação mecânica pouco influenciaram nos valores de fluxo de permeado, já que ensaios com mesma pressão transmembrana e diferentes frequências de agitação apresentaram valores de fluxo de permeado muito próximos.

A informação mais importante relativa ao fluxo de permeado inicial está no desvio padrão apresentado por esse parâmetro, que exibiu maiores valores do que para os demais parâmetros de fluxo de permeado. Essa observação se deve ao fato de que a taxa de declínio nos primeiros minutos é mais acentuada, assim como devido aos parâmetros de controle do processo, vazão de alimentação e pressão transmembrana, flutuarem mais no início do experimento, quando ainda estão sendo feitos os ajustes nas condições experimentais.

Para a configuração adotada no planejamento experimental, o valor do fluxo final variou de 3,99 a 10,20 kg/h.m², para o fluxo pontual de permeado (J_p), e de 4,76 a 12,66 kg/h.m² para o fluxo acumulado de permeado (J_a).

TABELA 12 - VALORES DE FLUXO DE PERMEADO INICIAL, FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO E FLUXO FINAL ACUMULADO DE PERMEADO

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	J_o (kg/h.m ²) ¹	J_p (kg/h.m ²) ²	J_a (kg/h.m ²) ³
1	0,5	400	8,70 ± 0,26	3,99 ± 0,19	4,76 ± 0,28
2	1,5	400	20,20 ± 2,61	9,75 ± 0,75	11,86 ± 0,21
3	0,5	800	9,35 ± 0,20	4,29 ± 0,39	5,26 ± 0,46
4	1,5	800	21,70 ± 3,84	10,20 ± 0,66	12,66 ± 0,05
5	1,0	600	13,11 ± 1,39	7,76 ± 0,51	9,07 ± 0,69
6	1,0	600	14,60 ± 3,80	7,45 ± 0,79	9,14 ± 0,73
7	1,0	600	12,73 ± 2,75	6,95 ± 0,42	8,19 ± 0,72

FONTE: O autor (2014)

¹ J_o : Fluxo de Permeado Inicial: calculado por extrapolação a partir do fluxo acumulado de permeado no tempo 1 e o fluxo acumulado de permeado no tempo 2

² J_p : Fluxo Final Pontual de Permeado: calculado pela massa de permeado recolhida no intervalo entre os dois últimos intervalos de tempo

³ J_a : Fluxo Final Acumulado de Permeado: calculado pela massa total de permeado recolhida sobre o tempo total decorrido de experimento

Analisando os valores pontuais para o fluxo de permeado final, verifica-se que, em média, entre os ensaios operados a 0,5 e 1,0 bar o incremento no fluxo final pontual de permeado foi de 78,5% entre os ensaios. Entre os ensaios operados a 1,0 e 1,5 bar esse aumento foi de 35,0%, ou seja, o distanciamento das curvas obtidas a 0,5 bar em relação às curvas obtidas a 1,0 bar é maior do que a distância obtida entre 1,0 e 1,5 bar. Habibi *et al.* (2011) verificaram o mesmo comportamento durante a microfiltração de suco de cenoura nas pressões transmembrana de 1,5, 4,5 e 7,5 bar.

Comparando os experimentos operados a uma mesma frequência de agitação mecânica, observa-se que para os experimentos a 400 rpm, houve um aumento de 144,4% no fluxo final pontual de permeado entre os ensaios a 0,5 e 1,5 bar. Para os ensaios a 800 rpm o aumento no fluxo final pontual de permeado entre os ensaios operados a 0,5 e 1,5 bar foi de 137,8%.

Já na comparação entre os ensaios com mesma pressão transmembrana as variações foram bem menores. Entre os ensaios operados a 0,5 bar com 400 e 800

rpm de agitação, a variação correspondeu a um aumento de 7,5% no fluxo final pontual de permeado no ensaio a 800 rpm em relação ao de 400 rpm. Para os ensaios executados a 1,5 bar os experimentos com 800 rpm de agitação apresentaram um aumento de 4,6% em relação aos ensaios a 400 rpm. As variações resultantes das mudanças de agitação não foram significativas pois estão muito próximas ao desvio padrão encontrado nas medidas do fluxo final pontual de permeado para os seus respectivos ensaios.

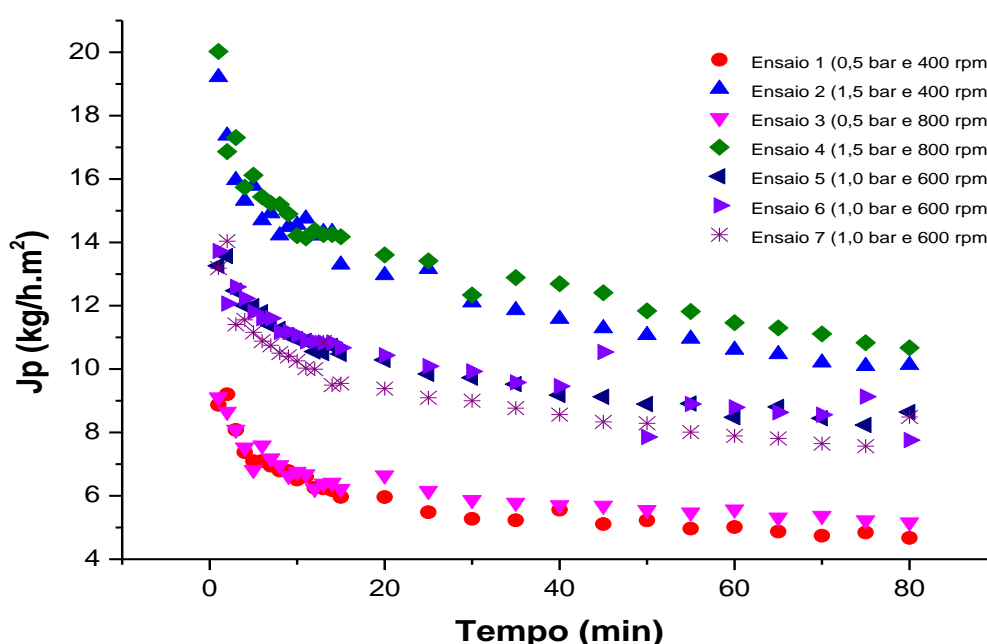


FIGURA 11 - CURVAS DE FLUXO PONTUAL DE PERMEADO (J_p) DOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

Observa-se nas FIGURAS 11 e 12 que as curvas se agrupam em três grupos distintos, cada um desses grupos está associado a uma pressão transmembrana. As duas curvas superiores, que compõe o primeiro grupo, exibem fluxos de permeado pontuais finais com média de 9,98 kg/h.m² e estão associados a pressão transmembrana de 1,5 bar. Um segundo grupo, reuni as três curvas intermediárias, com fluxo pontual final de permeado por volta de 7,39 kg/h.m² e estão relacionadas a pressão transmembrana de 1,0 bar. Um terceiro grupo desponha no limite inferior do eixo das ordenadas, apresentando média de fluxo

pontual final de permeado de 4,14 kg/h.m², nesse grupo a pressão transmembrana de operação foi de 0,5 bar.

Preliminarmente, avaliando as FIGURAS 11 e 12 presume-se que a pressão transmembrana provoca efeitos significativos nos valores de fluxo de permeado.

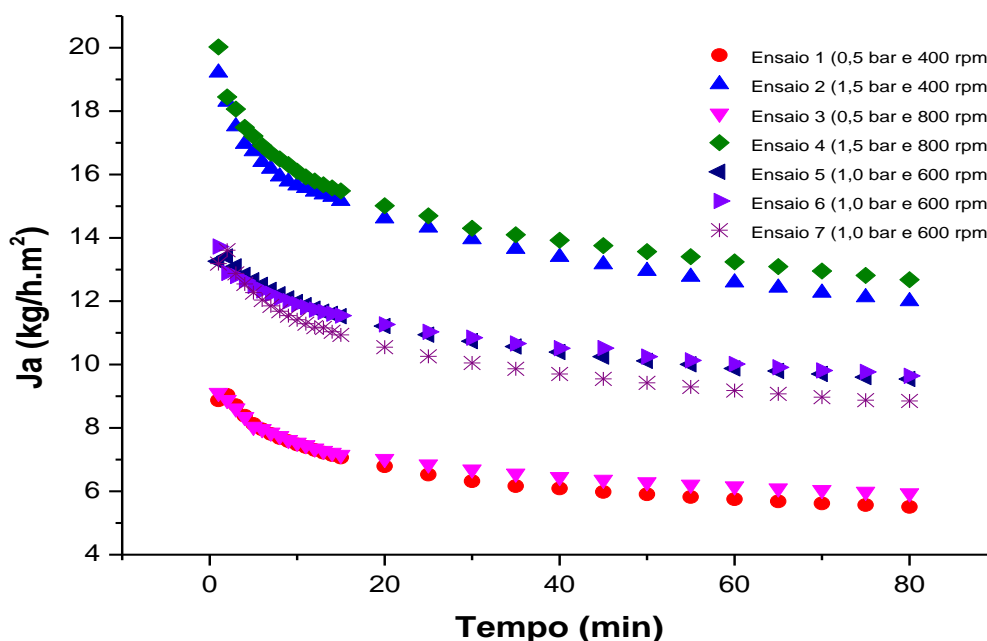


FIGURA 12 - CURVAS DE FLUXO ACUMULADO DE PERMEADO (J_a) DOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ERVA MATE SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

Susanto; Feng e Ulbricht (2009) verificaram que o fluxo com água, após o ensaio com solução de compostos fenólicos e com formação do *fouling*, reduziu para 15% do valor inicial. Essa redução foi relacionada com a forte interação hidrofóbica, fato esse que também pode ter influenciado na queda do fluxo de permeado no presente estudo.

De maneira geral, observou-se um fluxo de permeado muito baixo para todas as condições estudadas, uma possível explicação para tal fato reside na elevada resistência da membrana utilizada (vide seção 5.4.4).

Alguns autores também verificaram baixos valores de fluxos de permeado em processos de ultrafiltração. Chhaya *et al.* (2012a) relataram fluxo de permeado final abaixo de 10 L/m².h na ultrafiltração de extrato de estêvia com membrana de

polietersulfona (30kDa). Chhaya *et al.* (2012b) observaram fluxos de permeado menores que $7 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ na ultrafiltração de extrato de Estévia a 276 kPa com membranas com *cut off* de 30 kDa. Mondal, Rai e De (2013) na ultrafiltração de extrato de estévia com membrana de polietersulfona (100 kDa) obtiveram fluxo de permeado próximo de $2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ a pressão transmembrana de 276 kPa. Bagci (2014) observou fluxo de permeado abaixo de $10 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ na ultrafiltração de suco de romã a 3 bar. Para facilitar a comparação, convertendo o fluxo de $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ para $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, os valores de fluxo final pontual de permeado encontrados no presente estudo variaram entre 3,97 e $10,16 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$

É importante ressaltar que embora as FIGURAS 11 e 12, apresentem um limite de 80 minutos no eixo das abcissas, esse foi o tempo mínimo aproximado de operação do experimento 4. Os demais ensaios tiveram tempos maiores para alcançar um fator de concentração igual a 2. Optou-se pela padronização do tempo ao plotar os gráficos para todas as curvas de fluxo para facilitar a visualização e posterior análise dos gráficos.

Em relação aos tempos individuais de cada ensaio observa-se uma diferença significativa entre experimentos realizados em diferentes pressões transmembrana. Em média, os ensaios realizados sob pressão transmembrana de 1,5 bar e 400 rpm (ensaio 2) necessitaram por volta de 86,0 minutos para chegar ao fator de concentração (FC) igual a 2. Os experimentos operados a 1,5 bar e 800 rpm (ensaio 4) levaram 80,6 minutos, em média. Os experimentos a 1,0 bar apresentaram tempo médio de 116,7 minutos. Os experimentos a 0,5 bar e 400 rpm (ensaio 1) levaram em média 214,6 minutos. Já os experimentos a 0,5 bar e 800 rpm (ensaio 3) necessitaram de um tempo médio de 194,9 minutos. Entre os experimentos de maior e menor pressão transmembrana o tempo necessário para atingir o FC necessário mais do que dobrou. Talvez essa diferença tenha ocorrido pela condição da membrana, uma vez que os experimentos operados a 0,5 bar foram os últimos ensaios realizados. Sendo que a membrana pode ter apresentado mudanças em sua estrutura devido aos diversos ciclos de limpeza ou pelo acúmulo de solutos em seus poros.

Kumar, Thakur e De (2012) observaram que o fluxo de permeado atingia o estado estacionário mais rápido quanto mais elevada fosse a pressão utilizada durante a ultrafiltração de chá verde com membrana de retenção nominal de 30 kDa. Em nosso estudo, até o tempo necessário para atingir o fator de concentração de 2,

não foi alcançado o estado estacionário, mas sim um estado pseudo-estacionário. Também foi observado que o tempo necessário para o alcance desse estado pseudo-estacionário não apresentou diferença entre os ensaios realizados, concluindo-se dessa forma que a pressão transmembrana e agitação não influenciaram na consolidação desse estado. Provavelmente, não foram observadas diferenças sobre a estabilização do fluxo em diferentes pressões transmembrana, pois as pressões de operação utilizadas no presente estudo foram muito mais próximas entre si do que as utilizadas por Kumar, Thakur e De (2012).

Baseando-se nos dados da TABELA 12 foi realizada a otimização do processamento de clarificação, utilizando-se o fluxo final pontual de permeado como variável dependente e os parâmetros agitação e pressão transmembrana como variáveis independentes. Os experimentos 5, 6 e 7 foram escolhidos como pontos centrais.

De acordo com a TABELA 13, que trata da análise de variância, observa-se que o modelo explica 94,48% da variação dos dados experimentais, o erro experimental foi pequeno, assim como o modelo não apresentou falta de ajuste.

TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO - $R^2=94,48\%$

	SQ¹	GL²	QM³	F	Valor – p
Pressão Transmembrana (P_T)	101,9667	1	101,9667	300,3868	0,000000*
Agitação (A)	0,4256	1	0,4256	1,2539	0,279340
P_Tx A	0,0161	1	0,0161	0,0475	0,830179
Falta de Ajuste	0,5563	1	0,5563	1,6388	0,218740
Erro Puro	5,4312	16	0,3395		
Total SQ	108,3960	20			

FONTE: O autor (2014)

¹SQ: Soma dos quadrados, ²GL: Graus de liberdade, ³QM: Quadrado médio

*Valores que apresentaram significância estatística

A avaliação de quais variáveis independentes influenciaram os valores dos fluxos finais pontuais do permeado foi realizada com base no gráfico de Pareto, disposto na FIGURA 13. A partir da análise do gráfico de Pareto conclui-se que a pressão foi o único efeito que apresentou significância estatística a 95% de confiança. A análise da FIGURA 13 confirma a hipótese inicial de que a pressão transmembrana exerce grande influência nos valores de fluxo de permeado final.

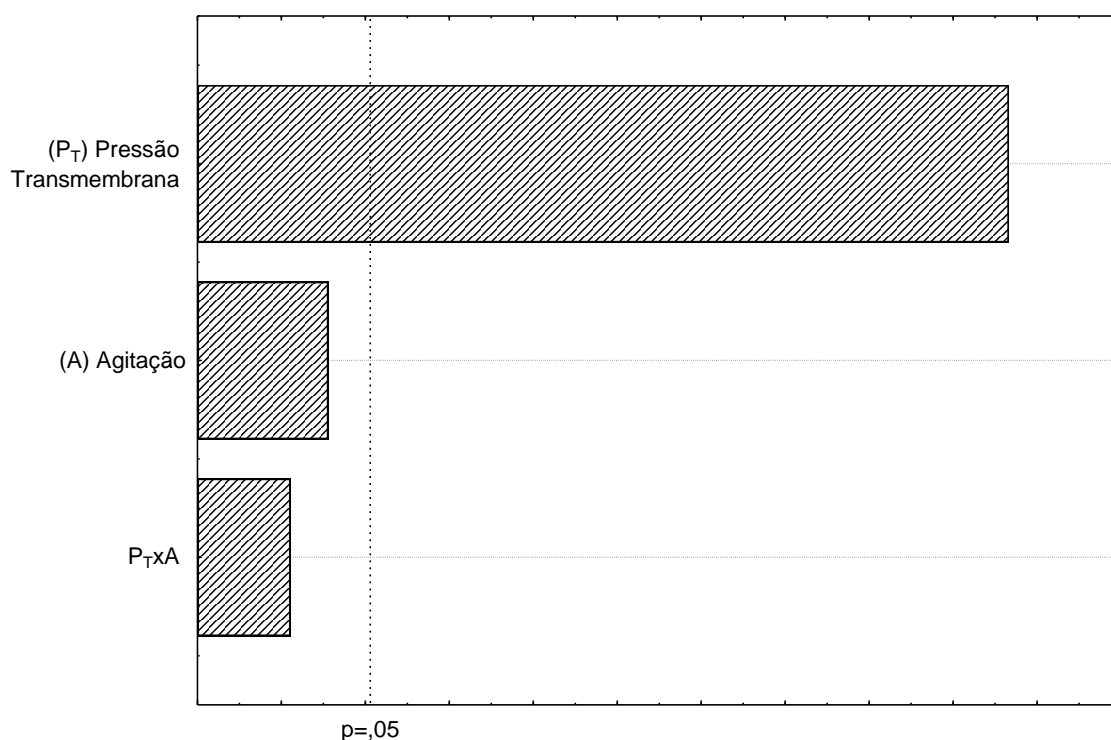


FIGURA 13 - GRÁFICO DE PARETO PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
 FONTE: O autor (2014)

Foram determinados os coeficientes de regressão significativos, obtendo assim o modelo linear, conforme mostrado na equação 16.

$$J_P = 7,20 + 2,92.P_T \quad (16)$$

Observando o gráfico de contorno, FIGURA 14, nota-se que o fluxo de permeado aumenta conforme maior pressão transmembrana é aplicada no sistema, já a agitação causa um efeito mínimo no fluxo de permeado.

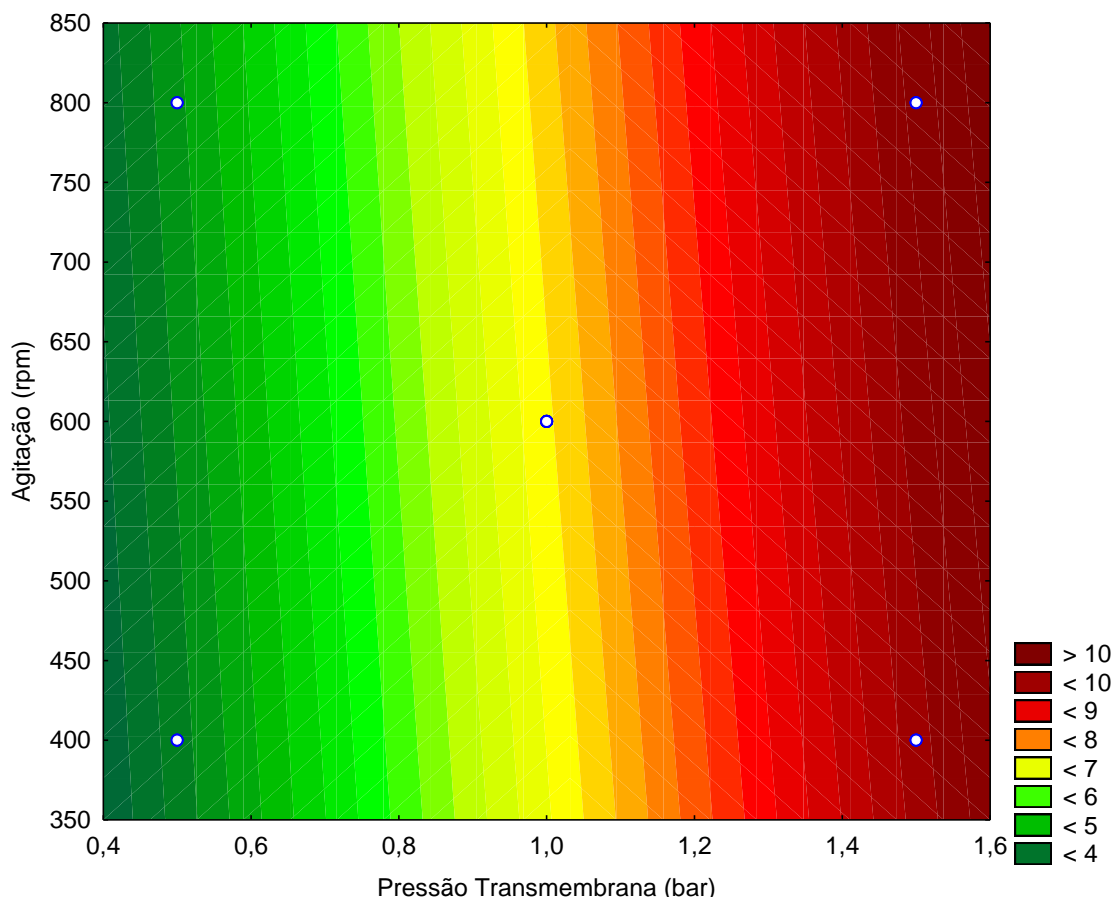


FIGURA 14 - GRÁFICO DE CONTOURNO PARA O FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

Vários autores também observaram uma tendência no aumento de fluxo de permeado com o aumento da pressão transmembrana aplicada, dentre os quais citam-se Kumar, Thakur e De (2012) que estudaram a extração seletiva de (-) epigallocatequina galato a partir de chá verde com membrana de retenção nominal de 30 kDa, Mondal, Chhaya e De (2012) que avaliaram a ultrafiltração de extrato de estêvia com membrana de polietersulfona de retenção nominal de 30 kDa, Mondal, Rai e De (2013) na ultrafiltração do extrato de estêvia com membrana de polietersulfona (100 kDa).

Chhaya *et al.* (2012a) observaram mudanças no perfil do fluxo de permeado com mudanças na agitação, pois segundos os autores, a agitação diminui o depósito de partículas na superfície da membrana aumentando assim o fluxo de permeado no estado estacionário. Esse mesmo comportamento não foi verificado no presente estudo, pois o aparato utilizado não permitia a agitação próxima à superfície da

membrana. Era realizada somente a agitação no tanque de alimentação com o intuito de manter uma uniformidade da solução de alimentação.

De acordo com o estudo do planejamento experimental, dentro da faixa estudada, para se obter maiores valores de fluxo de permeado final é necessário operar com pressão transmembrana mais elevada.

5.4.3 Retenção de Compostos Fenólicos

A TABELA 14 apresenta a quantificação de compostos fenólicos totais para as frações da alimentação, permeado e concentrado e seus respectivos valores de desvio padrão para os ensaios. É importante ressaltar que embora a tabela apresente valores de desvio padrão, esse desvio se refere às réplicas das análises e não dos ensaios, pois a determinação de compostos fenólicos foi realizada para apenas uma das três réplicas de cada ensaio de ultrafiltração.

TABELA 14 - RESULTADO DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	CFT ¹ (mgEAG/mL) Alimentação	CFT ¹ (mgEAG/mL) Permeado	CFT ¹ (mgEAG/mL) Concentrado	Tr ²
1	0,5	400	1,952 ± 0,079	1,828 ± 0,022	2,129 ± 0,054	0,859
2	1,5	400	1,998 ± 0,046	1,727 ± 0,039	2,075 ± 0,047	0,832
3	0,5	800	1,742 ± 0,036	1,676 ± 0,027	1,932 ± 0,050	0,867
4	1,5	800	1,957 ± 0,090	1,694 ± 0,036	2,070 ± 0,055	0,818
5	1,0	600	1,926 ± 0,073	1,619 ± 0,069	1,954 ± 0,075	0,829
6	1,0	600	1,815 ± 0,064	1,634 ± 0,042	1,918 ± 0,026	0,852
7	1,0	600	2,071 ± 0,045	1,741 ± 0,056	2,211 ± 0,049	0,787

FONTE: O autor (2014)

¹EAG: Equivalentes de ácido gálico

²Transmissão, calculado pelo quociente entre a concentração de CFT no permeado e a concentração de CFT no concentrado

Todos os ensaios exibiram elevados valores de transmissão de compostos fenólicos, o que comprova que o processamento de clarificação por ultrafiltração do extrato aquoso de erva mate não gera grandes perdas no conteúdo de compostos fenólicos.

A TABELA 14 mostra que os ensaios operados a 0,5 bar apresentaram diferença entre os valores de transmissão em relação aos demais ensaios. Dessa forma, a pressão transmembrana pode ser considerada como um fator relevante frente a retenção de compostos fenólicos, embora a diferença seja pequena.

A média da concentração de compostos fenólicos totais na alimentação foi de 1,923 mgEAG/mL.

A FIGURA 15 apresenta uma visualização gráfica da distribuição dos valores de transmissão entre os diferentes experimentos.

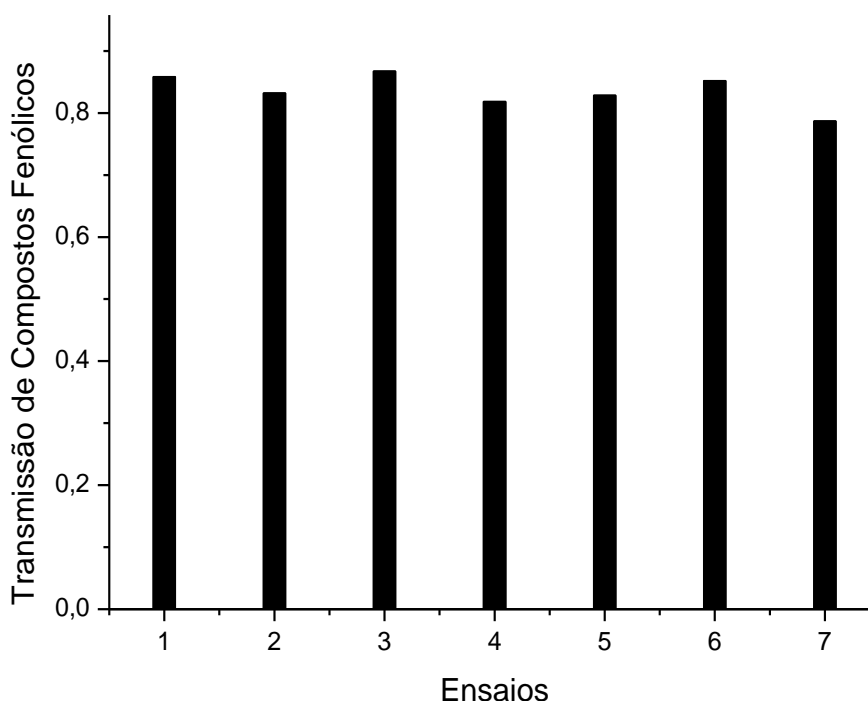


FIGURA 15 – VALORES DE TRANSMISSÃO PARA COMPOSTOS FENÓLICOS
FONTE: O autor (2014)

Os ensaios 1 e 3 apresentaram os maiores valores de transmissão de compostos fenólicos, ambos realizados a pressão transmembrana de 0,5 bar. Conforme verificado no presente estudo, o uso de pressões transmembrana mais reduzidas levou a valores de fluxo de permeado mais baixos. Com o uso de pressões transmembrana menos intensas e consequentemente com a geração de fluxo de permeado mais baixo espera-se que a deposição de moléculas no interior dos poros ocorra em menor intensidade do que em maiores pressões

transmembrana de operação. Cassano, Mecchia e Drioli (2008) verificaram que um aumento na pressão transmembrana resultou em menores concentrações de compostos fenólicos no permeado, sendo esse mesmo comportamento notado nesse estudo.

Shen *et al.* (2012) relataram que a recuperação de teobromina, catequina, EGCG (epigallocatequina galato), cafeína e ECG (epicatequina galato) por meio de ultrafiltração de chá verde apresentaram respectivamente os seguintes valores de recuperação máxima (em %) 99,1, 99,3, 99,5, 97,5 e 98,2. Concluindo assim que a adsorção pela membrana foi insignificante. Entretanto é importante ressaltar que no estudo de Shen *et al.* (2012) foi utilizada uma membrana de retenção nominal de 10 kDa.

Evans e Bird (2006) citam que podem ocorrer modificações na superfície de membranas hidrofóbicas por componentes hidrofílicos, submicelas ou complexos proteína-polifenol.

A parte aromática dos compostos fenólicos facilita a agregações, bem como facilita a ligação de compostos fenólicos ou aglomerados de compostos fenólicos com a superfície da membrana. Adicionalmente, também é possível uma ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo SO₂ do polímero polietersulfona com o hidrogênio do grupo hidroxila dos compostos fenólicos (SUSANTO; FENG; ULBRICHT, 2009).

Bagci (2014) avaliou o efeito da ultrafiltração de suco de romã na concentração de compostos fenólicos, com membrana de retenção nominal de 30 kDa. O autor relatou uma diminuição na concentração de compostos fenólicos de 298 gEAG/100 mL na alimentação para 263 gEAG/100 mL no clarificado.

Cassano *et al.* (2008) observaram uma perda de 13,5% no conteúdo de compostos fenólicos no permeado em relação à alimentação, durante processamento de suco de kiwi por ultrafiltração com membrana de celulose de *cut off* de 30 kDa. Esses autores citam algumas das possíveis causas das perdas de alguns componentes durante a ultrafiltração, para os compostos fenólicos foi sugerida que uma possível causa da perda é a presença das polifenoloxidasas (PPO). Apesar dessa enzima, PPO, ser relatada na literatura como presente nos extratos de erva mate (PRIMO *et al.*, 2007), (PAGLIOSA *et al.*, 2010), essa hipótese pouco pode ser atribuída à perda dos compostos fenólicos em nosso estudo, pois as

folhas de erva mate utilizadas haviam passado por inativação das enzimas no sapecador, que conforme Esmelindro *et al.* (2005), inativa a PPO.

Galaverna *et al.* (2008) estudaram o efeito do processamento do suco de laranja através de membranas no conteúdo de compostos bioativos, foi verificado que a concentração de ácido cafeico não apresentou diferenças estatísticas significativas entre a alimentação, o permeado e o retentado.

Conidi; Cassano e Drioli (2011) avaliaram a perda de compostos fenólicos após a ultrafiltração de suco de bergamota, com a utilização da membrana de polisulfona (100 kDa) foi observado uma redução de 962 mg/L na alimentação para 942 mg/L no permeado, já o retentado apresentou uma concentração de 1056 mg/L.

Com o intuito de avaliar em que configuração do sistema a perda de compostos fenólicos seria menos intensa, realizou-se o tratamento estatístico dos dados a fim de se obter o gráfico de contorno e demais parâmetros estatísticos do processo.

Visando avaliar a validade do modelo gerado foi realizada uma análise de variância, tendo como variável dependente os valores de transmissão da TABELA 14. A análise de variância é apresentada na TABELA 15, onde se verifica que o modelo proposto explica apenas 34,77% da variância.

TABELA 15 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA A TRANSMISSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS – $R^2=34,77\%$

Parâmetro	SQ ¹	GL ²	QM ³	F	Valor – p
Pressão Transmembrana (P_T)	0,001444	1	0,001444	1,329242	0,368128
Agitação (A)	0,000009	1	0,000009	0,008285	0,935772
P_TxA	0,000121	1	0,000121	0,111384	0,770318
Falta de Ajuste	0,000780	1	0,000780	0,718187	0,485981
Erro Puro	0,002173	2	0,001086		
Total SQ	0,004527	6			

FONTE: O autor (2014)

¹SQ: Soma dos quadrados, ²GL: Graus de liberdade, ³QM: Quadrado médio

A FIGURA 16 ilustra os efeitos dos parâmetros escolhidos como variáveis independentes em relação à transmissão de compostos fenólicos, nota-se que nenhum dos parâmetros apresentou efeito significativo sobre a transmissão de compostos fenólicos.

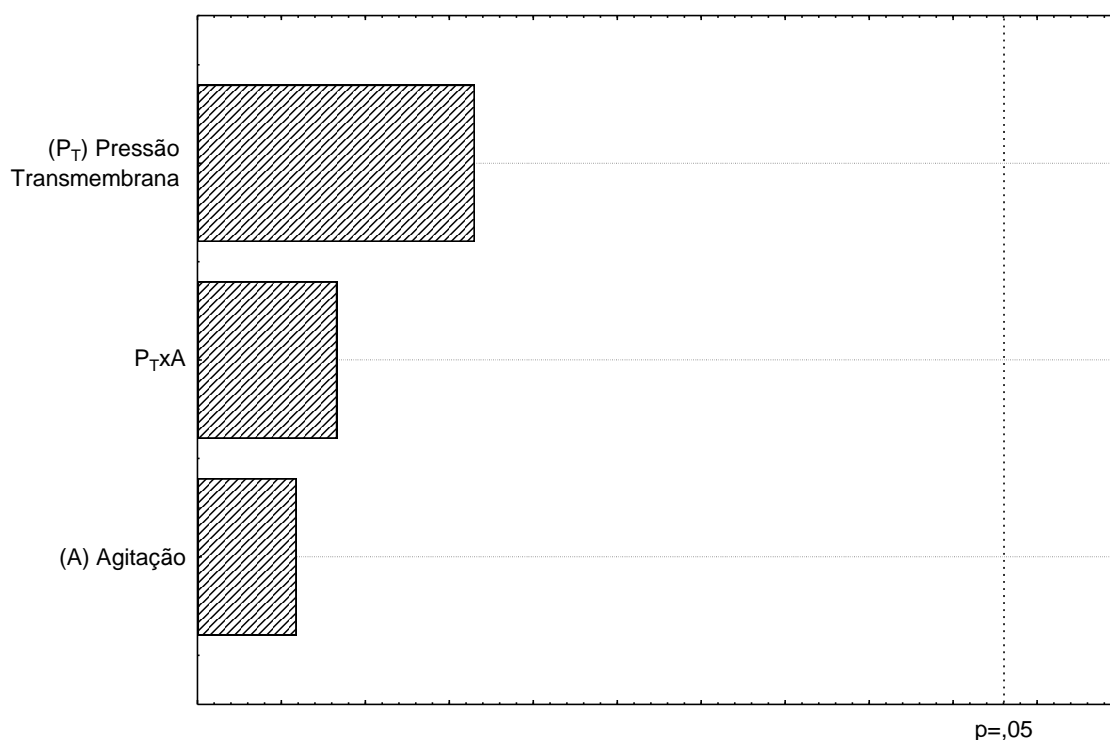


FIGURA 16 - GRÁFICO DE PARETO PARA A TRANSMISSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
 FONTE: O autor (2014)

Uma vez que as variáveis independentes não apresentaram efeitos significativos na transmissão de compostos fenólicos pela membrana, não se julgou adequada a construção de um modelo linear para a transmissão. O baixo coeficiente de determinação e a falta de significância estatística dos termos tornaram inviável a construção do gráfico de contorno.

Ruby-Figueroa, Cassano e Drioli (2012) realizaram a otimização das condições operacionais na recuperação de compostos fenólicos por meio de ultrafiltração do licor de laranja com membrana de polisulfona (100 kDa). Os autores reportam que o modelo obtido explica 70,37% da variância, a pressão transmembrana apresentou efeito positivo sobre a rejeição de compostos fenólicos, com rejeição máxima observada de 58,30%.

O processo de clarificação do extrato aquoso de erva mate via ultrafiltração não ocasionou elevadas perdas no conteúdo de compostos fenólicos, sendo que a transmissão média de CFT para os sete ensaios foi de 0,835.

5.4.4 Determinação das Resistências

Os cálculos das resistências foram realizados de acordo com o modelo das resistências em série, na TABELA 16 são apresentados os valores das resistências para todas as condições estudadas.

TABELA 16 - VALORES DE RESISTÊNCIA OBTIDOS ATRAVÉS DO MODELO DE RESISTÊNCIAS EM SÉRIE

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	R_M (10^{13} m^{-1})	R_F (10^{13} m^{-1})	R_P (10^{13} m^{-1})	R_T (10^{13} m^{-1})
1	0,5	400	$1,64 \pm 0,23$	$0,85 \pm 0,29$	$1,91 \pm 0,31$	$4,40 \pm 0,21$
2	1,5	400	$1,86 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,28$	$2,63 \pm 0,44$	$5,42 \pm 0,42$
3	0,5	800	$1,72 \pm 0,18$	$0,61 \pm 0,31$	$1,79 \pm 0,09$	$4,11 \pm 0,39$
4	1,5	800	$1,80 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,31$	$2,43 \pm 0,50$	$5,18 \pm 0,35$
5	1,0	600	$1,74 \pm 0,09$	$1,19 \pm 0,76$	$1,60 \pm 0,64$	$4,54 \pm 0,29$
6	1,0	600	$1,69 \pm 0,17$	$0,82 \pm 0,21$	$2,24 \pm 0,54$	$4,75 \pm 0,51$
7	1,0	600	$1,78 \pm 0,11$	$0,85 \pm 0,20$	$2,43 \pm 0,31$	$5,06 \pm 0,30$

FONTE: O autor (2014)

Analisando os dados da resistência da membrana (R_M) observa-se que houve uma pequena variação entre os experimentos, uma vez que R_M está associada a propriedades intrínsecas da membrana. A resistência média da membrana apresentada foi de $1,75 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ com desvio padrão de $0,07 \times 10^{13}$ ou seja, o valor de R_M permaneceu praticamente constante entre os ensaios.

A resistência devido ao *fouling* (R_F) e a resistência devido à polarização por concentração e à camada polarizada (R_P) apresentaram o mesmo comportamento, onde um aumento na intensidade da pressão transmembrana levou a um aumento nos valores de R_F e R_P . Entretanto, a diferença entre os valores dos sete ensaios, tanto para R_P quanto para R_F são muito pequenos. É provável que essa diferença pouco pronunciada seja resultado do método utilizado para a remoção da camada gel polarizada, que pode não ter sido adequado aos experimentos.

O aumento de R_P como resultado da elevação na pressão transmembrana é resultado do aumento do fluxo e da convecção de soluto para a membrana como resposta ao aumento do fluxo, que como consequência torna mais intensa a formação de camada polarizada, de acordo com Cassano, Mecchia e Drioli (2008).

Na FIGURA 17 é apresentada, na forma gráfica, a composição de R_T em função de R_M , R_P e R_F .

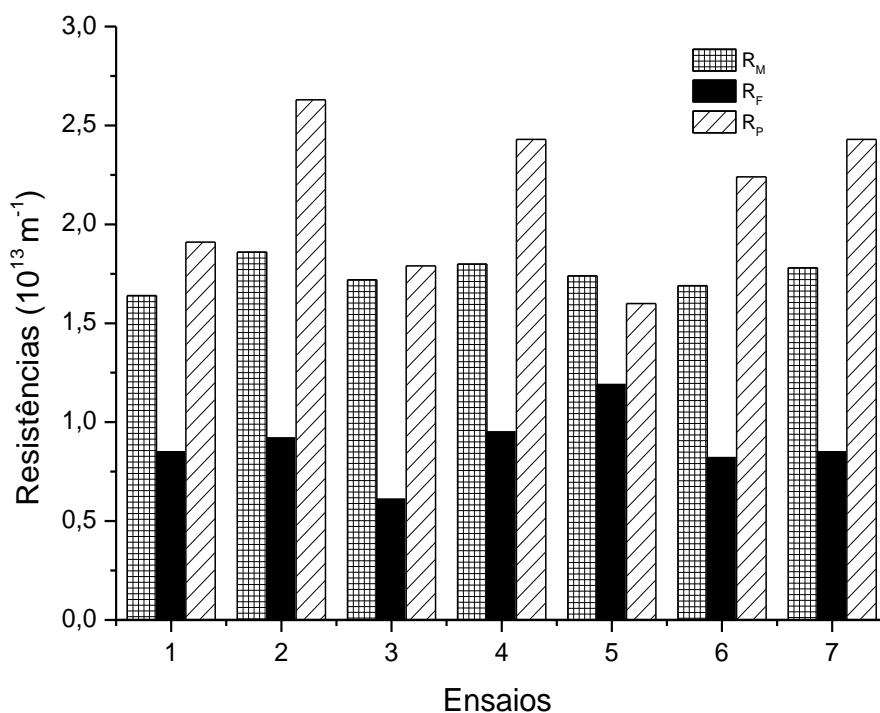


FIGURA 17 – GRÁFICO DE COMPARAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO DE PERMEADO
 FONTE: O autor (2014)

A resistência total foi maior para ensaios realizados a pressões transmembrana maiores, a diferença entre a menor e a maior resistência total apresentadas (entre os ensaios 2 e 3) foi de 31,9%.

Miranda (2005) e Clareto (2007) verificaram que para minimizar os efeitos do *fouling* é mais prudente que se opere o sistema em condições mais brandas de pressão.

Evans *et al.* (2008) observaram uma relação entre *fouling* gerado e a natureza hidrofóbica das membranas de fluoropolímero na clarificação de chá preto por meio de ultrafiltração. Outros autores citam observações semelhantes, tais como Yu *et al.* (2005) e Wavhal e Fisher (2005) que encontraram fortes evidências da relação entre as propriedades anti-*fouling* e o caráter hidrofílico da superfície da membrana.

Wu e Bird (2007) avaliaram o comportamento de diferentes composições da alimentação frente ao processo de ultrafiltração; cafeína pura, solução modelo de compostos fenólicos pura, cafeína com proteínas do chá, proteínas do chá, proteínas do chá com compostos fenólicos, compostos fenólicos com proteínas e cafeína. Apesar das soluções de compostos fenólicos serem constituídas de teaflavinas e tearubiginas, as observações podem ser extrapoladas para estudos com matérias primas ricas em outras moléculas de compostos fenólicos, como no presente trabalho, devido as propriedades químicas semelhantes. No estudo de Wu e Bird (2007) foi relatado que um aumento na retenção das teaflavinas (TF) poderia ser associado a dois possíveis mecanismos: aumento no tamanho do soluto devido a associação entre TF e proteínas e/ou aumento na resistência a filtração devido ao *fouling* causado por proteínas ou espécies resultantes da associação entre TF e proteínas.

Proteínas têm sido relatadas como componente significativo na composição das folhas de erva mate, conforme os estudos de Esmelindro *et al.* (2002) e Berté *et al.* (2011). Já no extrato aquoso de erva mate, Silva *et al.* (2011) apontam que o conteúdo de proteína encontrado foi de 271 mg/100 mL, enquanto que Ramallo *et al.* (1998) relatam ter encontrado a concentração de 2,14 g/100g de erva em infusões quentes.

Evans e Bird (2010) verificaram um aumento de 46% na resistência devido ao *fouling* em amostras de chá preto com adição de Ca^{+2} (0,01 M). Segundo Gan *et al.* (1997), íons bivalentes apresentam elevada tendência em complexar proteínas e hidrocarbonetos, provocando assim uma diminuição no raio hidráulico efetivo do poro, quando esses complexos de macromoléculas se depositam na superfície da membrana.

Na literatura alguns estudos relatam a presença de íons cálcio em folhas de erva mate, pode-se citar Battestin *et al.* (2002), Heinrichs e Malavolta (2001) e Reissmann, Radomski e Quadros (1999). Ramallo *et al.* (1998), relatam que em infusões quentes de erva mate foram encontradas 80,94 mg de Ca^{+2} por 100 gramas de erva utilizada no preparo da infusão. Sendo assim, os íons cálcio presentes no extrato aquoso de erva mate podem complexar com as proteínas, também presentes no extrato, contribuindo dessa forma para a formação do *fouling* e consequentemente redução do fluxo de permeado.

Vários autores verificaram a presença de cafeína em folhas e/ou extratos de erva mate, como por exemplo, Zielinski *et al.* (2014), Boaventura *et al.* (2013), Mazzafera (1997), Rostagno *et al.* (2011), Anesini *et al.* (2012), Berté *et al.* (2011), Isolabella *et al.* (2010) e Bastos *et al.* (2006). De acordo com as observações de Wu e Bird (2007) o decréscimo do fluxo de permeado gerado pela cafeína (nesse caso os autores utilizaram uma solução de cafeína de 50 mg.L⁻¹) se deve principalmente à polarização por concentração, além de concluírem que a cafeína não alterou as condições da superfície da membrana.

A contribuição de cada um dos fenômenos de redução do fluxo, R_M , R_F e R_P , em relação aos valores de R_T são apresentadas na TABELA 17.

TABELA 17 - COMPOSIÇÃO DA RESISTÊNCIA TOTAL EM FUNÇÃO DE R_M , R_F E R_P

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	R_M (%)	R_F (%)	R_P (%)
1	0,5	400	37,3	19,3	43,4
2	1,5	400	34,3	17,0	48,5
3	0,5	800	41,8	14,8	43,6
4	1,5	800	34,7	18,3	46,9
5	1,0	600	38,3	26,2	35,2
6	1,0	600	35,6	17,3	47,2
7	1,0	600	35,2	16,8	48,0

FONTE: O autor (2014)

Verifica-se na TABELA 17 que a contribuição de R_M foi praticamente a mesma para todos os ensaios. É possível correlacionar a elevada contribuição relativa de R_M , por volta de 36,7% com os baixos valores de fluxo de permeado encontrados.

As contribuições de R_F e R_P embora tenham apresentado uma variação maior do que a apresentada por R_M , também podem ser consideradas constantes para todos os sete ensaios, apesar de seus valores absolutos terem apresentado diferenças em função da pressão transmembrana empregada. R_F apresentou uma contribuição média de 18,5% e R_P uma participação média de 44,7%.

Todisco, Tallarico e Gupta (2002) utilizaram uma membrana cerâmica de retenção nominal de 40 kDa na ultrafiltração de chá preto. A resistência da membrana era de 0,285 m².h.kPa.L⁻¹. Os autores reportaram que a resistência

devido ao *fouling* representou apenas 12% da resistência da membrana. Os autores também observaram um aumento de R_P em função do aumento da pressão transmembrana e que R_P foi mais significativa do que R_F .

Chhaya *et al.* (2012a) relataram pouca diferença na razão R_F/R_M quando a pressão do sistema é variada, entretanto, esses autores observaram intensas discrepâncias entre a relação R_F/R_M quando diferentes frequências de agitação foram aplicadas. Esses autores dispunham de um aparato de agitação diferente do utilizado em nosso estudo, os referidos autores realizavam a agitação diretamente no módulo que continha a membrana.

Bagci (2014) encontrou relações diferentes das descritas nesse trabalho, relativamente, a resistência devido à polarização por concentração e à camada polarizada foi responsável por 54,9% da resistência, seguido pela resistência devido ao *fouling* (35,2%), sendo que a resistência da membrana representou somente 9,95% da resistência total.

Diferente do presente estudo, em que a contribuição da resistência da membrana em relação à resistência total se manteve praticamente constante mesmo com as variações operacionais, Cassano, Mecchia e Drioli (2008) que realizaram a ultrafiltração de mosto de uva utilizando membranas com retenção nominal de 100 kDa, observaram que com o aumento da pressão, a participação de R_M na resistência total foi decrescendo até a pressão de 100kPa, ao passo que a participação de R_P aumentou abruptamente entre as pressões de 20 e 40 kPa, já a contribuição de R_F praticamente se manteve constante. Em relação aos valores absolutos, Cassano, Mecchia e Drioli (2008) observaram que os valores de R_P e R_T tenderam a aumentar mais intensamente com o aumento da pressão do que os valores de R_F .

Com o intuito de investigar os efeitos da pressão transmembrana e da agitação mecânica nos valores das resistências foram realizadas análises estatísticas. Como a resistência total é a soma das parcelas das contribuições das demais resistências (R_M , R_F e R_P), optou-se por utilizar os dados de R_T como variável dependente na construção da matriz de dados do planejamento experimental.

Na TABELA 18 é apresentada a análise de variância para o planejamento experimental proposto. A partir dos dados da TABELA 18 conclui-se que o modelo explica somente 60,54% da variância e que o erro associado ao modelo foi elevado.

TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES PARA A RESISTÊNCIA TOTAL – $R^2=60,54\%$

Parâmetro	SQ ¹	GL ²	QM ³	F	Valor – p
Pressão Transmembrana (P_T)	$3,26408.10^{26}$	1	$3,26408.10^{26}$	22,99549	0,000198*
Agitação (A)	$2,18806.10^{25}$	1	$2,18806.10^{25}$	1,54149	0,232290
$P_T \times A$	$1,69093.10^{23}$	1	$1,69093.10^{23}$	0,01191	0,914445
Falta de Ajuste	$3,08980.10^{21}$	1	$3,08980.10^{21}$	0,00022	0,988411
Erro Puro	$2,27111.10^{26}$	16	$1,41944.10^{25}$		
Total SQ	$5,75572.10^{26}$	20			

FONTE: O autor (2014)

¹SQ: Soma dos quadrados, ²GL: Graus de liberdade, ³QM: Quadrado médio

*Valores que apresentaram significância estatística

Para avaliar o efeito das variáveis escolhidas, foi construído o gráfico de Pareto, visualizado na FIGURA 18.

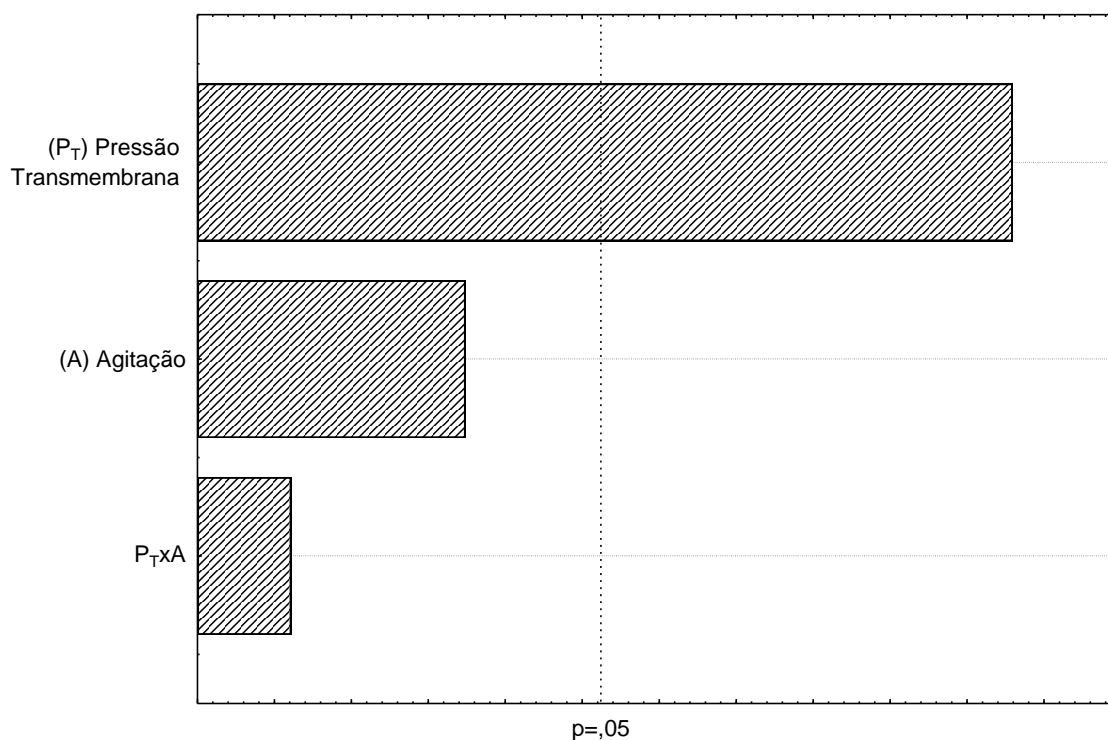


FIGURA 18 - GRÁFICO DE PARETO PARA A RESISTÊNCIA TOTAL FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO

FONTE: O autor (2014)

A partir do gráfico de Pareto da FIGURA 18 verifica-se que o efeito linear da pressão transmembrana foi o único efeito significativo estatisticamente ($p > 95\%$).

Foram determinados os coeficientes de regressão significativos, obtendo assim o modelo linear, conforme mostrado na equação 17.

$$R_T = 4,78.10^{13} + 5,22.10^{12}.P_T \quad (17)$$

A partir da FIGURA 19 conclui-se que os menores valores para resistência total, dentro da faixa estudada, são alcançados com o sistema operado a baixas pressões e elevadas frequências de agitação.

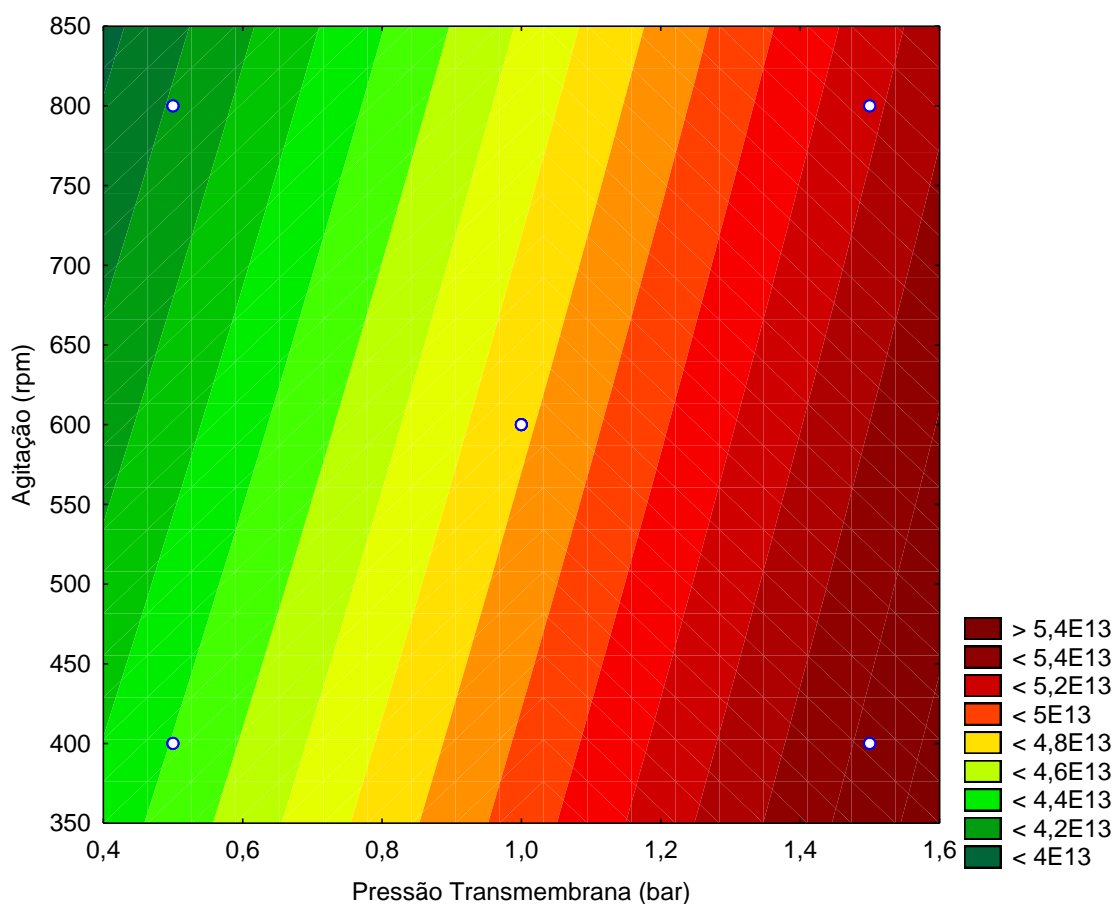


FIGURA 19 - GRÁFICO DE CONTOURNO PARA A RESISTÊNCIA TOTAL FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

Clareto (2007) e Ushikubo (2006) também realizaram estudos de otimização para determinar a melhor condição operacional para diminuir a resistência total. Os

autores observaram que a resistência total pode ser diminuída quando são utilizadas pressões transmembrana mais baixas.

5.4.5 Ajuste do Modelo Matemático

Foi avaliado o ajuste do modelo de renovação de superfície aos dados experimentais dos sete ensaios.

5.4.5.1 Modelo de Renovação de Superfície

Na TABELA 19 são apresentados a taxa de declínio de fluxo de permeado “ λ ” e o coeficiente de determinação (R^2) para cada ensaio. Para a avaliação do ajuste e a determinação da taxa de declínio foram utilizadas as curvas de fluxo acumulado de permeado. O modelo se ajustou relativamente bem aos dados, com R^2 variando de 78,73 a 91,09%.

TABELA 19 - PARÂMETROS OBTIDOS (λ E R^2) PELO MODELO DE RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Ensaio	Pressão Transmembrana (bar)	Agitação (rpm)	λ (h^{-1})	R^2 (%)
1	0,5	400	$1,85 \pm 0,86$	$88,91 \pm 10,21$
2	1,5	400	$4,28 \pm 2,05$	$88,11 \pm 9,94$
3	0,5	800	$2,47 \pm 0,84$	$88,03 \pm 6,56$
4	1,5	800	$5,74 \pm 2,98$	$84,06 \pm 12,54$
5	1,0	600	$2,87^* \pm 1,10$	$91,09^* \pm 9,33$
6	1,0	600	$3,61 \pm 3,58$	$78,73 \pm 28,55$
7	1,0	600	$3,18^* \pm 0,57$	$86,96^* \pm 0,52$

FONTE: O autor (2014)

λ = Taxa de declínio de fluxo de permeado

NOTA: O símbolo * situado nos ensaios 5 e 7 indica que somente as réplicas com R^2 maior que 40% foram consideradas para o cálculo da média e do desvio padrão dos parâmetros λ e R^2 .

O valor de λ relaciona-se com a taxa de declínio de fluxo, quanto mais intensa for a redução do fluxo nos primeiros instantes do estágio I da curva reportada por Marshall e Daufin (1995) mais elevados devem ser os valores de λ (CLARETO, 2007).

Verifica-se que todos os ensaios apresentaram elevadas taxas de declínio, todos com valores de λ maiores que $1,85 \text{ h}^{-1}$, o que significa que a queda de fluxo de permeado no início dos experimentos foi significativa.

Apesar de ser esperado que para pressões transmembrana diferentes os valores de λ fossem bastante diferentes, os resultados da TABELA 19 nos indicam que para as condições do estudo, a pressão transmembrana e a agitação não exerceram grande influência em relação ao valor de λ . Embora esse desvio à tendência esperada também possa ter sido ocasionado pelo erro dos experimentos, expresso pelo desvio padrão da TABELA 19.

Observa-se também que os experimentos com maiores fluxos de permeado iniciais exibiram maiores valores de λ , apresentando assim uma queda abrupta de fluxo de permeado nos instantes iniciais do experimento.

O ensaio com menor taxa de declínio foi o experimento 1 ($1,85 \text{ h}^{-1}$), nesse caso talvez a pressão transmembrana baixa de 0,5 bar tenha contribuído para uma menor intensidade dos fenômenos relacionados à queda do fluxo de permeado.

O ensaio 4 apresentou a maior taxa de declínio ($5,74 \text{ h}^{-1}$), que pode ser resultado da pressão transmembrana elevada aplicada na membrana, uma vez que uma pressão transmembrana maior pode contribuir para a formação de *fouling* (Ushikubo, 2006), apesar de tal observação se referir a soluções que contém muitos sólidos essa afirmação pode justificar o valor elevado de λ para o ensaio 4.

É importante ressaltar também que o R^2 poderia ser melhorado eliminando os pontos coletados nos primeiros minutos dos ensaios.

Constenla e Lozano (1997) realizaram ultrafiltração do suco de maçã com membrana de polisulfona (50 kDa), onde foi verificadas taxas de declínio de $0,01432 \text{ min}^{-1}$ ($0,8592 \text{ h}^{-1}$), $0,01842 \text{ min}^{-1}$ ($1,1052 \text{ h}^{-1}$) e $0,06962 \text{ min}^{-1}$ ($4,1772 \text{ h}^{-1}$), para as respectivas velocidades de 10, 15 e 20 L.min^{-1} . Ushikubo (2006) ao realizar microfiltração de suco de umbu encontrou a seguinte faixa de valores de λ : 0,9639 a $3,4212 \text{ h}^{-1}$. Clareto (2007), na microfiltração de suco de goiaba utilizando membrana cerâmica tubular com $0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, obteve taxas de declínio entre

2,904 h⁻¹ (0,0904 min⁻¹) e 6,672 h⁻¹ (0,1202 min⁻¹), assim como um coeficiente de determinação variando entre 81,04% e 98,54%.

6 CONCLUSÕES

A cinética da extração de compostos fenólicos mostrou que a partir de 35 minutos a extração do conteúdo de compostos fenólicos da erva mate se manteve praticamente inalterada.

Uma condição ótima estimada para a extração de compostos fenólicos dentro da faixa estudada é realizar a extração por 11,95 minutos a 92°C, apesar de a interação entre tempo e a temperatura ter apresentado efeito negativo sob os valores de compostos fenólicos, sugere-se trabalhar com tempos por volta de 10 minutos para garantir que as características visuais desejadas nos extratos sejam garantidas.

Uma segunda extração aquosa em folhas de erva mate não se mostrou satisfatória quando comparada com os valores extraídos de CFT da primeira extração. Evidenciou-se que seria necessário um processo de concentração, que geraria um gasto de energia considerável. O aspecto visual da segunda extração resultou também em coloração menos intensa frente às infusões comerciais disponíveis ao consumidor final.

O processo de ultrafiltração atendeu de maneira eficaz o objetivo da clarificação, pois levou a um permeado de cor amarelo ouro e com aspecto de elevada limpidez.

Os valores de pH não apresentaram elevadas diferenças, tanto entre as frações obtidas, quanto entre os diferentes ensaios realizados, variando entre 5,96 e 6,36.

A eficiência do processo de clarificação ficou nítida após análise dos valores de turbidez, com redução da turbidez chegando a mais de 99%.

As curvas de fluxo exibidas pelos ensaios de ultrafiltração mostraram valores de fluxo final pontual de permeado variando entre 3,99 e 10,20 kg/h.m². Houve uma tendência a fluxos finais maiores, em pressões mais elevadas. A agitação mecânica não gerou efeitos significativos sobre as curvas de fluxo.

Ainda em relação às curvas de fluxo de permeado observou-se que o tempo necessário para atingir o fator de concentração igual a 2,0 foi drasticamente diferente entre os ensaios realizados a pressões diferentes, variando entre 80,6 e 214,6 minutos.

A análise estatística do processo de ultrafiltração, considerando o fluxo de permeado final como variável dependente, confirmou que a pressão transmembrana apresenta um efeito significativo e positivo sobre o fluxo final pontual de permeado.

O processo de clarificação do extrato aquoso por ultrafiltração não gerou perdas significativas no teor de compostos fenólicos, a transmissão de compostos fenólicos foi de 0,835 em média.

A resistência total sofre maior influência da pressão transmembrana, sendo que tende a diminuir quando a membrana é submetida a pressões transmembrana menores. R_T foi maior para ensaios realizados na pressão transmembrana de 1,5 bar e mais baixa para ensaios realizados a pressão transmembrana de 0,5 bar.

A resistência intrínseca da membrana se manteve praticamente inalterada durante toda a realização do estudo. A resistência da membrana apresentou uma participação média de 36,7% na resistência global do processo.

A resistência devido a camada polarizada foi influenciada pela pressão de trabalho, sendo que na pressão transmembrana de 1,5 bar foram verificados os maiores valores desse efeito resistivo. R_P foi responsável por aproximadamente 44,7% da resistência total, em média.

A resistência ocasionada pelo *fouling* também apresentou uma relação direta com a pressão transmembrana, sendo mais intensa na pressão transmebrana de 1,5 bar e menor a pressão transmembrana de 0,5 bar. A contribuição de R_F para a resistência total foi de 18,5%, em média.

O modelo matemático de renovação de superfície apresentou um bom ajuste aos dados experimentais.

De maneira geral, sugere-se que para a clarificação do extrato aquoso de erva mate, a agitação mecânica pode ser dispensada, uma vez que não apresentou efeitos significativos sobre a eficiência do processo. Já em relação à pressão transmembrana, apesar de um maior fluxo final ser alcançado a maiores pressões, é recomendado que o sistema seja conduzido a pressões mais baixas, uma vez que diminui os efeitos resistivos e reduz a perda de compostos fenólicos no produto final.

REFERÊNCIAS

ABBASI-GARRAVAND, E.; MULLIGAN, C. N. Using Micellar Enhanced Ultrafiltration and Reduction Techniques for Removal of Cr (VI) and Cr (III) From Water. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 505 -512, 2014.

ABIR (Associação Brasileiras das Indústrias de Refrigerante e Bebidas Não Alcoólicas). **BNA Brasil - Relatório 2011**. Disponível em: <<http://abir.org.br/wp-content/plugins/downloamonitor/download.php?id=322>>. Acesso em 09 de julho de 2013.

AL-FARSI, M. A.; LEE, C. Y. Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. **Food Chemistry**, v. 108, p. 977-985, 2008.

ALICIEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; INNOCENTI, T. D.; ALVES, J. A.; Análise do uso da membrana cerâmica de 0,2 µm na clarificação de cerveja, **Acta Scientifarum Technology**, v. 30, n. 2, p.181-186, 2008.

ANESINI, C.; TURNER, S.; COGOI, L.; FILIP, R. Study of the participation of caffeine and polyphenols on the overall antioxidant activity of mate (*Ilex paraguariensis*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 45, p. 299–304, 2012.

ARUNKUMAR, A.; ETZEL, M. R. Fractionation of α-lactalbumin and β-lactoglobulin from bovine milk serum using staged, positively charged, tangential flow ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 488–495, 2014.

ARÇARI, D. P.; BARTCHEWSKY, W.; DOS SANTOS, T. W.; OLIVEIRA, K. A.; DE OLIVEIRA, C. C.; GOTARDO, E. M.; PEDRAZZOLI, J.; GAMBERO, A.; FERRAZ, L. F. C.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L. Anti-inflammatory effects of yerba maté extract (*Ilex paraguariensis*) ameliorate insulin resistance in mice with high fat diet-induced obesity. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 335 (2), p.110-115, 2011.

BAGCI, P. O. Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pre-treatment methods and their influence on ultrafiltration flux. **Journal of Food Engineering**, v. 141, p. 58-64, 2014.

BALZAN, S.; HERNANDES, A.; REICHERT, C. L.; DONADUZZI, C.; PIRES, V. A.; GASPAROTTO JUNIOR, A.; CARDOZO, E. L. Lipid-lowering effects of standardized

extracts of *Ilex paraguariensis* in high-fat-diet rats. **Fitoterapia**, v. 86, p. 115-122, 2013.

BASTOS, D. H. M.; DE OLIVEIRA, D. M.; MATSUMOTO, R. L. T.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L. Yerba Mate: Pharmacological Properties, Research and Biotechnology. **Medicinal and Aromatic Plant Science Biotechnology**, v. 1, p. 37–46, 2007.

BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; QUEIROZ, Y. S.; SOARES, R. A. M.; TORRES, E. A. F. S. The chlorogenic acid and caffeine content of yerba maté (*Ilex paraguariensis*) beverages. **Acta Farm. Bonaerense**, v. 24, p. 91-95, 2005.

BASTOS, H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Torres Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19(6), p. 538-543, 2006.

BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. Bebidas a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e saúde pública. **Nutrire: J. Brazilian Soc. Food Nutr.**, v. 26, p. 77-89, 2003.

BATTESTIN, L.; TACLA, R. M. B.; TIBONI, E. B.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C. Análise de cálcio em diferentes tipos de bebidas. **Visão Acadêmica**, v. 3, n. 2, p. 79-86, 2002.

BENHABILES, M. S.; ABDI, N.; DROUICHE, N.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; GOOSEN, M. F. A.; MAMERI, N. Protein recovery by ultrafiltration during isolation of chitin from shrimp shells *Parapenaeus longirostris*. **Food Hydrocolloids**, v. 32(1), p. 28–34, 2013.

BERTÉ, K. A. S. **Tecnologia da Erva-Mate Solúvel**. Curitiba, 2011. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 160 p.

BERTÉ, K. A. S.; BEUX, M. R.; SPADA, P. K. W. D. S.; SALVADOR, M.; RIBANI, R. H. Chemical composition and antioxidant activity of yerba-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) extract as obtained by spray drying. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 10, p. 5523-5527, 2011.

BOAVENTURA, B. C. B.; MURAKAMI, A. N. N.; PRUDÊNCIO, E. S.; MARASCHIN, M.; MURAKAMI, F. S.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Enhancement of

bioactive compounds content and antioxidant activity of aqueous extract of mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) through freeze concentration technology. **Food Research International**, v. 53, p. 686–692, 2013.

BOWEN W. R., JENNER F., Theoretical Descriptions of Membrane Filtration of Colloids and Fine Particles: an Assessment and Review, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 56, p. 141-200, 1995.

BURRIS, K. P.; HARTE, F. M.; DAVIDSON, P. M.; STEWART JR, C. N.; ZIVANOVIC, S. Composition and Bioactive Properties of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis* a. St.-hil.): a review **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 72(2), p. 268-275, 2012.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 4, p. 379-389, 2003.

CAMPOS, D.; CHIRINOS, R.; BARRETO, O.; NORATTO, G.; PEDRESCHI, R. Optimized methodology for the simultaneous extraction of glucosinolates, phenolic compounds and antioxidant capacity from maca (*Lepidium meyenii*). **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 747–754, 2013.

CAO, G.; SOFIC, E.; PRIOR, R. L. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44 (11), p. 3426–3431, 1996.

CARVALHO, L. M. J.; CASTRO, I. M.; SILVA, C. A. B. A study of retention of sugars in the process of clarification of pineapple juice (*Ananascomosus*, L. Merrill) by micro- and ultra-filtration. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 4 p. 447–454, 2008.

CASSANO, A.; CONIDI, C.; DRIOLI, E. Physico-chemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes. **Desalination**, v. 250, n. 3 , p.1101-1104, 2010.

CASSANO, A.; DONATO, L.; CONIDI, C.; DRIOLI, E. Recovery of bioactive compounds in kiwi fruit juice by ultrafiltration. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 556–562, 2008.

CASSANO, A.; MECCHIA, A.; DRIOLI, E. Analyses of hydrodynamic resistances and operating parameters in the ultrafiltration of grape must. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 171–177, 2008.

CHANDINI, S.; RAO, L.; SUBRAMANIAN, R. Membrane Clarification of Black Tea Extracts. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6(8), p. 1926–1943, 2013.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster Pennsylvania. Technomic Publishing Company Inc., 1986.

CHERYAN, M. Membrane Concentration of Liquid Foods. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of Food Engineering**, 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007

CHHAYA; SHARMA, C.; MONDAL, S.; MAJUMDAR, G. C.; DE, S. Clarification of Stevia extract by ultrafiltration: selection criteria of the membrane and effects of operating conditions. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 525–532, 2012a.

CHHAYA; MONDAL, S.; MAJUMDAR, G. C.; SIRSHENDU; DE, S. Clarifications of stevia extract using cross flow ultrafiltration and concentration by nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 125–134, 2012b.

CLARETO, S. S. **Estudo da concentração de licopeno da polpa de goiaba utilizando o processo de microfiltração**. Campinas, 2007. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 149 p.

CLIFFORD, M. N.; RAMIREZ-MARTINEZ, J. R. Chlorogenic acids and purine alkaloids contents on maté (*Ilex paraguaiensis*) leaf and beverage. **Food Chemistry**, v.35, p. 13-21, 1990.

COELHO G. C.; GNOATTO S. B.; BASSANI V. L.; SCHENKEL E. P. Quantification of Saponins in Extractive Solution of Mate Leaves (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **Journal of Medicinal Food**, v. 13 (2), p. 439 – 443, 2010.

CONFORTI, A. S.; GALLO, M. E.; SARAVI, F. D. Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) consumption is associated with higher bone mineral density in postmenopausal women. **Bone**, v. 50(1), p. 9-13, 2012.

CONIDI, C.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. A membrane-based study for the recovery of polyphenols from bergamot juice. **Journal of Membrane Science**, v. 375, p. 182–190, 2011.

CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 30, p. 373-378, 1997.

DE GODOY, R. C. B.; GHENO, L. B.; DELIZA, R.; LICODIEDOFF, S.; FRIZZON, C. N. T.; RIBANI, R. H. Consumidor de Chá-mate (*Ilex paraguariensis*) Preferência e Hábito de Consumo. In: **5TO CONGRESO SUDAMERICANO DE LA YERBA MATE**, 2011, POSADAS. LIBRO DE ACTAS 5TO CONGRESO SUDAMERICANO DE LA YERBA MATE. Posadas: p. 402-406, 2011.

DE MEJÍA, E. G.; SONG, Y. S.; HECK, C. I.; RAMÍREZ-MARES, M. V. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): Phenolics, antioxidant capacity and in vitro inhibition of colon cancer cell proliferation. **Journal of Functional Foods**, v. 2, n. 1, p. 23-34, 2010.

DE MEJÍA, E. G.; SONG, Y. S.; RAMIREZ-MARES, M. V.; KOBAYASHI, H. Effect of yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) tea on topoisomerase inhibition and oral carcinoma cell proliferation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1966–1973, 2005.

DE SOUZA, L. M.; DARTORA, N.; SCOPARO, CAMILA, T.; CIPRIANI, T. R.; GORIN, P. A. J. ; IACOMINI, M.; SASSAKI, G. L. Comprehensive analysis of mate (*Ilex paraguariensis*) compounds: development of chemical strategies for matesaponin analysis by mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 41, p. 7307–7315, 2011.

DOMINGUES, R. C. C.; RAMOS, A. A.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Microfiltration of passion fruit juice using hollow fibre membranes and evaluation of fouling mechanisms. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 73–79, 2014.

ESMELINDRO M. C.; TONIAZZO G.; WACZUK, A.; DARIVA C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: Influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 193-204, 2002.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; LOPES, D.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C. Effects of processing conditions on the chemical distribution of mate tea leaves

extracts obtained from CO₂ extraction at high pressures. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 588–592, 2005.

EVANS, P. J.; BIRD, M. R. Solute–Membrane Fouling Interactions During the Ultrafiltration of Black Tea Liquor. **Food and Bioproducts Processing**, v. 84, n. 4, p. 292–230, 2006.

EVANS, P. J.; BIRD, M. R. The Role Of Black Tea Feed Conditions Upon Ultrafiltration Performance During Membrane Fouling And Cleaning (Report). **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. 2, p.309-332, 2010.

EVANS, P. J.; BIRD, M. R.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. The influence of hydrophobicity, roughness and charge upon ultrafiltration membranes for black tea liquor clarification. **Journal of Membrane Science**, v. 313, p. 250-262, 2008.

EVANS, P. J.; BIRD, M. R.; ROGERS, D.; WRIGHT, C. J. Measurement of polyphenol–membrane interaction forces during the ultrafiltration of black tea liquor. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 335, p. 148-153, 2009.

FAOSTAT, **Food and Agricultural Organization** (FAO) Statistics Division 2013.Extraído de: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acessado em: 04 de julho de 2013.

FILHO, H. C. Classificação de amostras de erva-mate de acordo com o seu envelhecimento por microextração em fase sólida (MEFS). **Revista de Química Industrial**, n. 732, 2011.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, n.10, p.1437–46, 2000.

GALAVARNA, G.; DI SILVESTRO, G.; CASSANO, A.; SFORZA, S.; DOSSENA, A.; DRIOLI, E.; MARCHELLI, R. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 106,p. 1021–1030, 2008.

GAN, Q.; FIELD, R. W.; BIRD, M. R.; ENGLAND, R.; HOWELL, J. A.; MCKECHNIE, M. T.; O'SHAUGHNESSY, C. L. Beer clarification by cross-flow microfiltration: fouling mechanisms and flux enhancement. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75 (1), p. 3–8, 1997.

GAO, H.; LIU, Z.; QU, X.; ZHAO, Y. Effects of Yerba Mate tea (*Ilex paraguariensis*) on vascular endothelial function and liver lipoprotein receptor gene expression in hyperlipidemic rats. **Fitoterapia**, v.84, p. 264-269, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles**: (includes unit operations). 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003, 1026 p.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruits juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, p. 91-157, 2000.

GNOATTO, S. C. B.; SCHENKEL, E. P.; BASSANI, V. L. HPLC method to assay total saponins in *Ilex paraguariensis* aqueous extrac. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 723-725 , 2005.

GOSMANN, G.; BARLETTE, A. G.; DHAMER, T.; ARÇARI, D. P.; SANTOS, J. C.; ELOÁ, R. C.; ACEDO, S.; GAMBERO, A.; GNOATTO, S. C. B.; RIBEIRO, M. L. Phenolic Compounds from Maté (*Ilex paraguariensis*) Inhibit Adipogenesis in 3T3-L1 Preadipocytes. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 156-161, 2012.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HABIBI, A.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; ZOKAEE, F. Influence of Operating Parameters on Clarification of Carrot Juice by Microfiltration Process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 860–877, 2011.

HECK, C. I.; DE MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, p.138–151, 2007.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, v. 31, p. 781-785, 2001.

HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of Food Engineering**, 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

ISOLABELLA, S.; COGOI, L.; LOPEZ, P.; ANESINI, C.; FERRARO, G.; R. FILIP, R. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 695-699, 2010.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 1, p. 39-48, 1996.

JÖNSSON, A-S.; TRÄGÅRDH, G. Ultrafiltration Applications. **Desalination**, v. 77, p. 135-179, 1990.

KANG Y. R.; LEE H. Y.; KIM J. H.; MOON D. I.; SEO M. Y.; PARK S. H.; CHOI K. H.; KIM C. R.; KIM S. H.; OH J. H.; CHO, S. W.; KIM, S. Y.; KIM, M. G.; CHAE, S. W.; K. O.; OH, H. G. Anti-obesity and anti-diabetic effects of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) in C57BL/6J mice fed a high-fat diet. **Lab Anim Res.**, v. 28(1), p. 23–29, 2012.

KASTER, B. **Efeitos das condições operacionais na microfiltração do sumo de maçã**. Florianópolis, 2009..Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 83 p.

KIM, Y.; GOODNER, K. L.; PARK, J-D.; CHOI, J.; TALCOTT, S. T. Changes in antioxidant phytochemicals and volatile composition of *Camellia sinensis* by oxidation during tea fermentation. **Food Chemistry**, v. 129 (4), p. 1331-1342, 2011.

KOLTUNIEWICZ, A. Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept. **Journal of Membrane Science**, v. 68, p. 107-118, 1992.

KUMAR, A.; THAKUR, B. K.; DE, S. Selective Extraction of (-) Epigallocatechin Gallate from Green Tea Leaves Using Two-Stage Infusion Coupled with Membrane Separation. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2568 –2577, 2012.

LEPREVOST, A. **Química e tecnologia da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)**. Boletim técnico n. 53, Curitiba: TECPAR, 1987. 53p.

LIDE, D. R. ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

LOGINOV, M.; BOUSSETTA, N.; LEOVKA, N.; VOROBIEV, E. Separation of polyphenols and proteins from flaxseed hull extracts by coagulation and ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 177–186, 2013.

LÜCKEMEYER, D. D.; MÜLLER, V. D. M.; MORITZ, M. I. G.; STOCO, P. H.; SCHENKEL, E. P.; BARARDI, C. R. M.; REGINATTO, F. H.; SIMÕES, C. M. O. Effects of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (Yerba Mate) on Herpes Simplex Virus Types 1 and 2 Replication. **Phytotherapy Research**, 2012, v. 26, p. 535-540, 2012.

MARTINEZ- VALVERDE, I.; PERIAGO, M. J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 50, n.1, p. 5-18, 2000.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by Dairy fluids. In: **Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1995. cap. 1, p. 8-35.

MAZUR, L. **Aplicação de Metodologia por NIR para Determinação de Metilxantinas Presentes na Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*)**. Curitiba, 2012. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 80 p.

MAZZAFERA, P. Mate drinking: Caffeine and phenolic acid intake. **Food Chemistry**, v. 60, p. 67–71, 1997.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipídeos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**, 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MEMRE. **Molecular Weight Cut-Off**. Disponível em: <http://membranes.edu.au/wiki/index.php/Molecular_Weight_Cut-Off>. Acesso em: 22 de julho de 2013.

MERIN, U; DAUFIN, G. Cross- flow microfiltration in the dairy industry, state of art, **LAIT**, v. 70, p. 281-290, 1990.

MIRANDA, K. F. **Estudo da Concentração de Licopeno por Ultrafiltração a Partir de Suco de Melancia (*Citrullus vulgaris* Schard)**. Campinas, 2005. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 149p.

MONDAL, S.; CHHAYA; DE, S. Modeling of cross flow ultrafiltration of stevia extract in a rectangular cell. **Journal of Food Engineering**, v. 112, p. 326–337, 2012.

MONDAL, S.; RAI, C.; DE, S. Identification of Fouling Mechanism During Ultrafiltration of Stevia Extract. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 931–940, 2013.

MOSIMANN, A. L. P.; WILHELM FILHO, D.; SILVA, E. L. Aqueous extract of *Ilex paraguariensis* (mate) attenuates the progression of atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. **BioFactors**, v. 26, p. 59-70, 2006.

NANDI, B. K.; UPPALURI R.; PURKAIT, M. K. Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes, **LWT-Food science and Technology**, v. 44(1), p. 214-223, 2011.

NISHIYAMA, M. F.; COSTA, M. A. F.; DA COSTA, A. M.; DE SOUZA, G. M.; BÔER, C. G.; BRACHT, C. K.; PERALTA, R. M. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis* var *assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30 (Supl. 1), p. 191–196, 2010.

OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. Área de distribuição geográfica natural da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). In: 10. **SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS**, 1983. EMBRAPA-CNPQ. Documentos, 15, p. 17-36, Curitiba, 1985.

OH, J.; JO, H.; CHO, A. R.; KIM, S-J.; HAN, J. Antioxidant and antimicrobial activities of various leafy herbal teas. **Food Control**, v. 31, p. 403-409, 2013.

ONGARATTO, R., S. **Micro e Ultrafiltração de Suco de Pitanga: Estudo dos Parâmetros de Operação e do Mecanismo de Incrustação**. Campinas, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 183p.

ORJUELA-PALACIO, J. M.; ZAMORA, M. C.; LANARI, M. C. Consumers' acceptance of a high-polyphenol yerba mate/black currant beverage: Effect of repeated tasting. **Food Research International**, v. 57, p. 26–33, 2014.

PAES, J. **Estudo da concentração do licopeno da polpa de mamão (*Caricapapaya* L.) por ultrafiltração em escala piloto**. Campinas, 2011. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 151p.

PAGLIOSA, C. M.; VIEIRA, M. A.; PODESTÁ, R.; MARASCHIN, M.; ZENI, A. L. B.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Methylxanthines, phenolic composition, and antioxidant activity of bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **Food Chemistry**, v. 122, p. 173-178, 2010.

PEREIRA, O. I. **Análise e Otimização do Processo de Ultrafiltração do Soro de Leite para Produção de Concentrado Proteico**. Itapetinga, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, BA, 62p.

PIMENTEL, G. D.; LIRA, F. S.; ROSA, J. C.; CARIS, A. V.; PINHEIRO, F.; RIBEIRO, E. B.; OLLER DO NASCIMENTO, C. M.; OYAMA, L. M. Yerba mate extract (*Ilex paraguariensis*) attenuates both central and peripheral inflammatory effects of diet-induced obesity in rats. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 24 (5), p. 809-818, 2013.

PINTO, P. C. R.; MOTA, I. F.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Membrane performance and application of ultrafiltration and nanofiltration to ethanol/water extract of *Eucalyptus* bark. **Separation and Purification Technology**, v. 132 (20), p. 234–243, 2014.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 604 p.

PRIMO, M. S.; CENI, G. C.; MARCON, N. S.; ANTUNES, O. A. C.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. Effects of compressed carbon dioxide treatment on the specificity of oxidase enzymatic complexes from mate tea leaves. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 2, p. 283–290, 2007.

RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B.; LUCAS, D.; F. MICHEL, F. Ultrafiltration of mixed protein solutions of lysozyme and lactoferrin: role of modified inorganic membranes and ionic strength on the selectivity. **Journal of Membrane Science**, v. 184, p. 137–148, 2001.

RAMALLO, L. A.; SMORCEWSKI, M.; VALDEZ, E. C.; PAREDES, A. M.; SCHMALKO, M. E. Contenido nutricional del extracto acuoso de la yerba mate en tres formas diferentes de consumo. **La Alimentación Latinoamericana**, Buenos Aires, n. 225, 1998.

RANILLA, L. G.; APOSTOLIDIS, E.; SHETTY, K. Ultraviolet protective properties of latin american herbs on *saccharomyces cerevisiae* and likely mode of action through the proline-linked pentose phosphate pathway: focus on the yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Food Biochemistry**, v. 36, p. 322–333, 2012.

RANILLA, L. G.; KWON, Y.; APOSTOLIDIS, E.; SHETTY, K. Phenolic compounds, antioxidant activity and in vitro inhibitory potential against key enzymes relevant for hyperglycemia and hypertension of commonly used medicinal plants, herbs and spices in Latin America. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4676–4689, 2010.

RAO, L.; HAYAT, K. ; LV, Y.; KARANGWA, E.; XIA, S.; JIA, C.; ZHONG, F.; ZHANG, X. Effect of Ultrafiltration and Fining Adsorbents on The Clarification Of Green Tea. **Journal of Food Engineering**, v. 102, p. 321-326, 2011.

REISSMANN, C. B.; RADOMSKI, M. I.; QUADROS, R. M. B. Chemical composition of *Ilex paraguariensis* St. Hil. under different management conditions in seven localities of Paraná State. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 42, n. 2, 1999.

REVISTA RURAL. **Erva Mate – Lucro na Chaleira**. Disponível em: <http://www.revistarural.com.br/edicoes/2006/Artigos/rev103_erva_mate.htm>. Acesso em: 09 de julho de 2013.

RISPAIL, N., MORRIS, P., WEBB, K. J. Phenolic compounds extraction and analysis. In: **Lotus japonicus Handbook**, MARQUEZ, A. J. (eds), p.349-354, 2005.

ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. **Food Chemistry**, v. 66, p. 401-436, 1999.

RODIGHERI, H. R.; DOSSA, D; VIELCAHUAMAN, L. J. M. **Cultivo de Erva Mate - Importância Socioeconômica e Ambiental**. EMBRAPA, Disponível em:<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Ervamate/CultivodaErvaMate/01_importancia_socioec.htm> Acesso em: 04 de julho de 2013.

ROSTAGNO, M. A.; MANCHÓN, N.; D'ARRIGO, M.; GUILLAMÓN, E.; VILLARES, A.; GARCÍA-LAFUENTE, A.; RAMOS, A.; MARTÍNEZ, J. A. Fast and simultaneous determination of phenolic compounds and caffeine in teas, mate, instant coffee, soft drink and energetic drink by high-performance liquid chromatography using a fused-core column. **Analytica Chimica Acta**, v. 685, p. 204–211, 2011

RUBY-FIGUEROA, R.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization of operating conditions for the recovery of antioxidant compounds by response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 255–261, 2012.

SALDANA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; BAER, M. G.; MAZZAFERA, P. Extraction of purine alkaloids from maté (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3804–3808, 1999.

SCALBERT, A.; MANACH, C.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. **Crit Rev Food Sci Nutr.**, v. 45(4), p. 287–306, 2005.

SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MONTANHA, J. A.; HEIZMANN, B. M.; ATHAYDE, M. L.; TAKETA, A. T. C.; PIRES, V. S.; GUILLAUME, D. Saponins from maté (*Ilex paraguariensis*) and other South American *Ilex* species: ten years research on *Ilex* saponins. **Braz. Soc. Mech. Sci.**, v. 49, n. 5/6, p. 359–363, 1997.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**, (Section 17). 2nd Ed., Elsevier Advanced Technology, Oxford. 912p. 1998.

SEAB/DERAL (SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL). Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/out5.pdf>>. Acesso em: 04 de julho de 2013.

SHEN, J-M.; LIU, X-Y.; TANG, W-J.; WANG, J.; ZHANG, H-X. Efficient isolation of catechins from green tea and characterization of interaction property of catechins with proteins by HPLC–UV/DAD combined with ultrafiltration. **Medicinal Chemistry Research**, v. 21, p. 3549–3556, 2012.

SILVA, R. D.; BUENO, A. L. S.; GALLON, C. W.; GOMES, L. F.; KAISER, S.; PAVEI, C.; ORTEGA, G. G.; KUCHARSKI, L. C.; JAHN, M. P. The effect of aqueous extract of gross and commercial yerba mate (*Ilex paraguariensis*) on intra-abdominal and epididymal fat and glucose levels in male Wistar rats. **Fitoterapia**, v. 82, n. 6, p. 818–826, 2011.

SILVA, E. M.; ROGEZ, H.; LARONDELLE, Y. Optimization of extraction of phenolics from *Inga edulis* leaves using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 55(3), p. 381–387, 2007.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**. v. 15, n.1, p.71-81, 2002.

SONG, F. L.; GAN, R. Y.; ZHANG, Y.; XIAO, Q.; KUANG, L.; LI, H. B. Total phenolic contents and antioxidant capacities of selected Chinese medicinal plants. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 11, p. 2362–2372, 2010.

SUSANTO, H.; FENG, Y.; ULBRICHT, M. Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 333–340, 2009.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**, 3ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TODISCO, S.; TALLARICO, P.; GUPTA, B. B. Mass transfer and polyphenols retention in the clarification of black tea with ceramic membranes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 3, n. 3, p. 255-262, 2002.

TURKMEN, N.; SARI, F.; VELIOGLU, Y. S. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin–Ciocalteu methods. **Food Chemistry**, v. 99, p. 835–841, 2006.

ULBRICHT, M.; ANSORGE, W.; DANIELZIK, I.; KÖNIG, M.; SCHUSTER, O. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. **Separation and Purification Technology**, v. 68, p. 335–342, 2009.

USHIKUBO, F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)**. Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 117p.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane, **Desalination**, v. 200, n. 1, p. 549-551, 2006a.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Effects of operating conditions and enzyme treatment on fouling and polarized layer formation during umbu (*Spondiastuberosa* Arr. Cam.) juice microfiltration. **Desalination**, v. 200, n. 1, p. 546-548, 2006b.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Families of Phenolic Compounds and Means of Classification. In: **Phenolic Compound Biochemistry**, Springer Netherlands, p. 1-34, 2006a.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Chemical Properties of Phenolic Compounds. In: **Phenolic Compound Biochemistry**, Springer Netherlands, p. 35-62, 2006b.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Isolation and Identification of Phenolic Compounds. In: **Phenolic Compound Biochemistry**, Springer Netherlands, p. 151-196, 2006c.

WAVHAL, D. S.; FISHER, E. R. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO₂ plasma treatment. **Desalination**, v. 172, p. 189-205, 2005.

WU, D.; BIRD, M. R. The fouling and cleaning of ultrafiltration membranes during the filtration of model tea component solutions. **Journal of Food Process Engineering**, v. 30, p. 293-323, 2007.

YOURAVONG, W.; LI, Z.; LAORKO, A. Influence of gas sparging on clarification of pineapple wine by microfiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 427-432, 2010.

YU, H-Y.; HU, M-X.; XU, Z-K.; WANG, J-L.; WANG, S-Y. Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 1, p. 8-15, 2005.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**, Marcel Dekker, New York, 1996.

ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I.; ALBERTI, A.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M.; GRANATO, D. A comparative study of the phenolic compounds and the in vitro antioxidant activity of different Brazilian teas using multivariate statistical techniques. **Food Research International**, v. 60, p. 246-254, 2014.